

ZEITSCHRIFT FÜR KRISTALLOGRAPHIE, MINERALOGIE
UND PETROGRAPHIE / ABTEILUNG A

ZEITSCHRIFT FÜR KRISTALLOGRAPHIE

KRISTALLGEOMETRIE, KRISTALLPHYSIK,
KRISTALLCHEMIE

BEGRÜNDET VON P. v. GROTH

UNTER MITWIRKUNG VON

G. AMINOFF-STOCKHOLM
SIR W. H. BRAGG-LONDON
W. L. BRAGG-MANCHESTER
G. FRIEDEL†-STRASSBURG
V. M. GOLDSCHMIDT-GÖTTINGEN
K. HONDA-SENDAI
F. M. JAEGER-GRONINGEN

A. JOFFÉ-LENINGRAD
ST. KREUTZ-KRAKAU
SIR H. A. MIERS-LONDON
C. PALACHE-CAMBRIDGE (MASS.)
W. J. VERNADSKY-LENINGRAD
R. W. G. WYCKOFF-NEW YORK
F. ZAMBONINI†-NEAPEL

herausgegeben von

P. Niggli

P. P. Ewald / K. Fajans / M. v. Laue

BAND 92

1935

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M.B.H. / LEIPZIG

Reprinted with the permission of Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt

JOHNSON REPRINT
CORPORATION

111 Fifth Avenue, New York, N.Y. 10003

JOHNSON REPRINT
COMPANY LIMITED

Berkeley Square House, London, W. 1

Inhaltsverzeichnis des 92. Bandes.

Heft 1/2. (Ausgegeben im Oktober 1935.)

	Seite
<i>P. Bechterew</i> (Leningrad), Die bestimmenden Elastizitäts- und Deformationskoeffiziente der Kristalle mit Anwendung für die Isotropie. (Mit 3 Textfiguren)	1
<i>J. A. A. Ketelaar</i> (Leiden), Die Kristallstruktur des Thallofluorids. (Mit 2 Textfiguren)	30
<i>H. Tertsch</i> (Wien), Schleifhärtenversuche am Dolomit. (Mit 2 Textfiguren) .	39
<i>Karl Herrmann</i> , Röntgenuntersuchungen an kristallinen Flüssigkeiten. V. (Mit 9 Abbildungen und 3 Übersichten im Text)	49
<i>W. Nieuwenkamp</i> (Utrecht), Die Kristallstruktur des Tief-Cristobalits SiO_2 . (Mit 3 Textfiguren)	82
<i>A. Papapetrou</i> (Stuttgart), Untersuchungen über dendritisches Wachstum von Kristallen. (Mit 15 Textfiguren und 33 Bildern)	89
<i>K. S. Püzer</i> (Pasadena), The Crystal Structure of Tetramminocadmium Perrenate, $Cd(NH_3)_4(ReO_4)_2$. (With 3 figures)	131
<i>E. J. W. Verwey</i> und <i>M. G. van Bruggen</i> (Eindhoven), Structure of solid Solutions of Fe_2O_3 in Mn_3O_4 . (With 1 figure)	136
<i>Ernst Kordes</i> (Leipzig), Die Steinsalzstruktur der Verbindung Li_2TiO_3 und ihre Mischkristallbildung mit MgO und $Li_2Fe_3O_4$. (Mit 2 Textfiguren) .	139

Kürzere Originalmitteilungen und Notizen:

<i>R. C. Evans</i> (Cambridge), A Note on the Cell Dimensions and Space Group of Calcium Tartrate	154
<i>J. A. A. Ketelaar</i> (Leiden), Die Kristallstruktur von K -, Rb -, Cs - und Tl -Silicofluorid und von $LiMnO_4 \cdot 3H_2O$	155
Bücherbesprechungen	157

Heft 3/4. (Ausgegeben im Dezember 1935.)

<i>Wilhelm Hofmann</i> (Berlin-Charlottenburg), Ergebnisse der Strukturbestimmung komplexer Sulfide. (Mit 4 Textfiguren)	161
<i>Paul Ramdohr</i> (Berlin), Vorkommen und Eigenschaften des Herzenbergits .	186

<i>G. R. Levi e G. Peyronel</i> (Milano), Struttura Cristallografica del Gruppo Isomorfo (Si^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Sn^{4+} , Hf^{4+}) P_2O_7 . (Con 5 figure)	190
<i>G. R. Levi ed A. Baroni</i> (Milano), Strutture ed alterazioni di struttura di NiS e di $NiSe$. (Con 6 figure)	210
<i>G. H. Young with W. J. Keith and A. P. Honess</i> (Pennsylvania), Crystal Studies on certain <i>p</i> -Toluene-Sulfonamides. I. Nitrogen-Substituted Sulfonanilides. (With 4 figures)	216
<i>H. O'Daniel</i> (München), Das Mischkristallproblem und Untersuchungen von $Na/AgCl$ - und $Tl/CsCl$ -Mischkristallen mit <i>Al</i> - und <i>Cr</i> -Röntgenstrahlung. (Mit 11 Textfiguren)	221
<i>H. Ekstein</i> , Zur Temperaturabhängigkeit der Plastizität. (Mit 16 Textfiguren)	253
<i>G. Komovsky und A. Maximow</i> (Moskau), Röntgenographische Untersuchung des Zustandsdiagramms der <i>AlLi</i> -Legierung und die Struktur der <i>AlLi</i> -Verbindung. (Mit 4 Textfiguren)	275
<i>B. Groß</i> (Rio de Janeiro), Zur elektrischen Leitfähigkeit der Zeolithe. (Mit 8 Textfiguren)	284
<i>John Iball</i> (London), The Crystal Structure of Condensed Ring Compounds I: 1:2-cyclopentenophenanthrene. (With 3 figures)	293
<i>W. Minder</i> (Bern), Über den Bau einiger Hydrate von Natriumdiborat	301
<i>Kürzere Originalmitteilungen und Notizen:</i>	
<i>Y. Go und O. Kratky</i> , Röntgenographische Studien an Choleinsäuren. (Mit 2 Textfiguren)	310
<i>M. C. Neuburger</i> (Wien), Präzisionsmessung der Gitterkonstante von Silicium.	313
<i>Bücherbesprechungen</i>	315

Heft 5/6. (Ausgegeben im Dezember 1935.)

<i>H. W. Fairbairn</i> (Innsbruck), A Petrofabric Analysis of Gypsum. (With 21 figures)	321
<i>J. D. Bernal, E. Djallowa, I. Kasarnowsky, S. Reichstein, A. G. Ward</i> , The Structure of Strontium and Barium Peroxides SrO_2 and BaO_2 . (With 2 figures)	344
<i>P'ei-Hsiu Wei</i> (Chicago), The Structure of α -Quartz. (With 2 figures)	355
<i>H. Steinmetz und M. Alt</i> (München), Thermolumineszenz und Chemolumineszenz	363
<i>E. Herlinger</i> (Rehovoth, Palestine), Über Beziehungen zwischen Kristallfehlern und Wachstumseinstellung eines Kristalls. (Mit 7 Textfiguren)	372

<i>E. Herlinger</i> (Rehovoth, Palestine), Zur Struktur des realen Makrokristalls. (Untersucht wird die Entstehungsgeschichte der Gitterblöcke.) (Mit 9 Textfiguren)	380
<i>H. Espig</i> (Bitterfeld), Der synthetische Smaragd. (Mit 6 Textfiguren) . . .	387
<i>H. K. Pal and A. C. Guha</i> (Calcutta), Crystal Structure of Hexaethylbenzene $C_6(C_2H_5)_6$	392
<i>G. H. Young with W. J. Keith and A. P. Honess</i> (Pennsylvania), Crystal Studies on certain <i>p</i> -Toluene-Sulfonamides. II. Nitrogen-Substituted Sulfon- <i>o</i> -Toluidides. (With 7 figures)	395
<i>H. Strunz</i> (München), Strukturelle und morphologische Beziehungen zwischen Epidot und Zoisit und zwischen Epidot und Ardennit. (Mit 2 Textfiguren)	402
<i>Woldemar Kurz</i> , Chemisch-röntgenographische Untersuchung am »blauen Kupfer- glanz«. (Mit 10 Textfiguren)	408
<i>E. Schiebold</i> (Leipzig), Vergleichende Untersuchungen an natürlichen und syn- thetischen Smaragdkristallen. (Mit 13 Textfiguren)	435
 <i>Kürzere Originalmitteilungen und Notizen:</i>	
<i>M. C. Neuburger</i> (Wien), Gitterkonstante und Allotropie von Beryllium . .	474
<i>L. W. McKeehan and Harold J. Hoge</i> (New Haven, Connecticut, USA.), Etch Planes of Tin	476
<i>E. G. Cox and K. C. Webster</i> (Birmingham), An X-Ray Investigation of some non-planar Co-ordination Compounds of bivalent Nickel. (With 1 figures)	478
<i>Eingegangene Bücher</i>	480
<i>Autorenregister zu Band 92</i>	481
<i>Sachregister zu Band 92</i>	482

Die bestimmenden Elastizitäts- und Deformationskoeffizienten der Kristalle mit Anwendung für die Isotropie.

Von P. Bechterew in Leningrad.

In früheren Untersuchungen über das verallgemeinerte Hookesche Gesetz¹⁾²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾ kamen wir zu dem Schlusse, daß eine Variation des Poissonschen Koeffizienten μ zwischen $\frac{1}{2}$ und -1 bei positivem Youngschem Modul E sämtliche Arten stabiler Zustände der festen isotropen Substanz liefert, welche konventionellerweise als eine stetige Folge angesehen wird. Wenn wir den Modul der allseitigen Kompression mit K und den Schubmodul mit N bezeichnen, so können wir folgende Tabelle 1 zusammenstellen, deren obere Reihe die Bezeichnungen und deren linke Randspalte und untere Reihe die gegebenen Bedingungen angibt:

Tabelle I.

μ	K	N	E	N	E	K
$\frac{1}{2}$	$+\infty$	$E/3$	0	0	$3N$	$+\infty$
0	$E/3$	$E/2$	$3K$	$\frac{3}{2}K$	$2N$	$\frac{2}{3}N$
-1	$E/9$	$+\infty$	$9K$	$+\infty$	0	0
	$\infty > E > 0$		$\infty > K > 0$		$\infty > N > 0$	

Die in der Tabelle enthaltenen Grenzwerte 0 und $+\infty$ der Moduln K, N, E kennzeichnen im Falle $\mu = \frac{1}{2}$ eine dem Typus der idealen Flüssigkeit entsprechende Substanz, welche einen sehr bedeutenden (unendlich großen) Widerstand gegen die Volumenänderung bei allseitiger Kompression oder Dehnung mit geringem (verschwindend kleinem) Widerstand gegen geometrische Formänderung verbindet. Umgekehrt kennzeichnen die Modulgrenzwerte im Falle $\mu = -1$ eine Substanz,

1) Bechterew, P., Analytische Untersuchung des verallgemeinerten Hookeschen Gesetzes (russisch). Im Selbstverlag des Autors (1925) Band I.

2) Bechterew, P., Dasselbe Band II.

3) Bechterew, P., Журн. Р. Ф. X. О. Ч. физ. Т. LVII, Вып. 3—4 (1925). Z. Kristallogr. 64 Nr. 5—6 (1927).

4) Bechterew, P., Журн. Р. Ф. X. О. Ч. физ. Т. LVIII Вып. 3 (1926). Z. Kristallogr. 62 Nr. 3—4 (1925).

5) Bechterew, P., Журн. Р. Ф. X. О. Ч. физ. Т. LX, Вып. 4 (1928). Z. Kristallogr. 71 Nr. 3 (1929).

welche einen außerordentlich großen Widerstand gegen die Änderung der geometrischen Form, bei geringer Resistenz gegen die Volumenänderung besitzt, weshalb sie als Gegenstück zur ersten als idealsteife Substanz bezeichnet sei.

Der Fall $\mu = 1/4$ entspricht, wie bekannt, der »Physik der zentralen Kräfte«. Ein Gegenstück dazu bildet der Fall $\mu = -1/3$, dessen prinzipielle Möglichkeit wir in unseren vorhergehenden Untersuchungen konstatiert haben und den wir als kennzeichnend für den Typus der Substanz der »zentralen Deformation« ansehen werden. Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, daß die Werte des dimensionslosen Poissonschen Koeffizienten μ eine geeignete Grundlage bilden zur Beurteilung des physikalischen Habitus oder Substanztypus, oder einer besonderen Gradation der Substanzen in elastischer Beziehung. Im weiteren wollen wir den Namen Gradation einführen für die Vorstellung einer Substanzskala, welche die ganze Mannigfaltigkeit der elastischen Substanzen von den idealflüssigen bis zu den idealsteifen enthält.

Die Gradationen der isotropen Substanz, die zu den Werten

$$\mu = 1/2, \quad \mu = 1/4, \quad \mu = -1/3, \quad \mu = -1$$

gehören, werden als charakteristische Gradationen, oder im Einzelnen als Hygromorphie, Orthomorphie, Plagiomorphie und Skleromorphie bezeichnet¹⁾.

Die Beurteilung der Gradationen gegebener Substanzen werden wir einerseits vom Standpunkte der Annäherung, Proximalität²⁾, zu der oder jener charakteristischen Gradation beurteilen, andererseits aber auch als Abweichung, Deklination³⁾, von einer der Grenzgradationen.

Der Wert $\mu = 0$ des Poissonschen Koeffizienten scheidet die Gebiete (Gradationen), in denen sich bei einseitiger Dehnung die Substanzen im Durchmesser einerseits zusammenziehen, andererseits ausdehnen. Stoffe der ersten Gruppe bezeichnen wir als ambitoretente, und die der zweiten als habitoretente⁴⁾.

In dem Bestreben, den Begriff der Gradation auch auf die anisotrope Substanz anzuwenden, brauchen wir vor allem eine Methode zur Bewertung der elastischen Eigenschaften der Kristalle unter Berücksichtigung ihrer Sygonie, um die Vergleichbarkeit der Kristalle verschiedener Sygonien herbeizuführen. Es ergibt sich aber aus dem Folgenden, daß man

1) ἡ μορφή, Aussehen, Gestalt; ὑγρός, flüssig, fließend; ὀρθός, regelmässig, normal; πλάγιος, schief (als Gegensatz von ὀρθός), seitlich; σκληρός, hart, fest, steif.

2) proximus, der nächste. 3) declinatio, Abweichung, Ablenkung.

4) retento (retineo), halte zurück; ambitus, Umfang; habitus, Aussehen (bei uns im Sinne der Form).

In dieser Tabelle nennen wir die Konstanten $a_{11}, a_{22}, \dots a_{66}$ mit zwei gleichen Indices Konstanten der Hauptdiagonale, und alle anderen Seitenkonstanten.

Zwecks einer vollkommenen Dualität zwischen Spannungen und Deformationen benutzen wir statt der gewöhnlichen Elastizitätskomponenten der Scherung und Schubes τ und γ die Komponenten ϑ und ω , wobei

$$\vartheta = \sqrt{2} \tau \quad \text{und} \quad \omega = \gamma / \sqrt{2}.$$

Das den Gleichungen (1), (2) zugrundegelegte räumliche Koordinatensystem ist ein orthogonales Rechtssystem.

Weiter unten geben wir einen Ausdruck der Konstanten A_{hk} und a_{hk} durch Konstanten nach Voigt.

Die Wahl der bestimmenden Koeffizienten.

Wir stellen uns die Aufgabe, solche bestimmenden Koeffizienten aufzusuchen, die für eine Substanz die Gradation sowohl als auch ihre Proximalitäten und Deklinationen bezüglich der charakteristischen Gradationen bestimmen. Hierfür müssen letztere selbst durch einfache Ausdrücke der Koeffizienten ausdrückbar sein.

Schon in unseren früheren Untersuchungen wurden für anisotrope Substanzen Koeffizienten von der Form

$\mu_{hk} = a_{hk} / \sqrt{a_{hh} a_{kk}}$ und $\nu_{hk} = A_{hk} / \sqrt{A_{hh} A_{kk}}$ ($h, k = 1 \dots 6$) (3)
vorgeschlagen¹⁾. Diese Koeffizienten halten wir für eine Verallgemeinerung des Poissonschen Koeffizienten, da für den isotropen Körper

$$\mu_{12} = -\mu.$$

Auf Grund dieses Vorschlags wurden als notwendige Stabilitätsbedingungen der anisotropen Substanz die Beziehungen erkannt:

$$|a_{hh}| \leq \sqrt{a_{kk} a_{hh}} \quad \text{und} \quad |A_{hk}| \leq \sqrt{A_{hh} A_{kk}^2}, \quad (4)$$

aus welchen direkt hervorgeht, daß die Koeffizienten μ_{hk} und ν_{hk} absolut nicht größer als 1 sind:

$$-1 \leq \mu_{hk} \leq 1 \quad \text{und} \quad -1 \leq \nu_{hk} \leq 1.$$

Auch haben wir

$$\mu_{hk} = \mu_{kh} \quad \text{und} \quad \nu_{hk} = \nu_{kh}.$$

Die Vorzeichen der Koeffizienten μ_{hk} und ν_{hk} entsprechen denen der Konstanten a_{hk} und A_{hk} . Die größte Zahlenmannigfaltigkeit der Koeffizienten μ_{hk} und ν_{hk} ist fünfzehn Koeffizienten μ_{hk} und ebensoviele Koeffizienten ν_{hk} .

Prinzipiell lassen sich die μ_{hk} und ν_{hk} als bestimmende Koeffizienten für den ganzen Bereich der Substanzgradationen verwenden, jedoch benutzen wir sie in der betreffenden Untersuchung nicht so weitgehend und wenden sie nur zur Unterscheidung des ambitoretanten und habitoretanten Gradationsgebietes an, durch eine Zusammenstellung von Koeffizienten μ_{hk} des I. Quartals, d. h. $\mu_{23}, \mu_{31}, \mu_{12}$.

1) Z. Kristallogr. 64 (1927) 379. 2) l. c.

Für die allgemeine Bestimmung und Untersuchung der erwähnten vier charakteristischen Gradationen können wir nunmehr die folgenden, etwas komplizierteren dimensionslosen »bestimmenden Koeffizienten« vorschlagen (in Form von Brüchen):

$$\left. \begin{aligned} \zeta_1 &= \frac{a_{11} + a_{21} + a_{31}}{a_{11} + \sqrt{a_{22} a_{11}} + \sqrt{a_{33} a_{11}}}, \zeta_2 = \frac{a_{12} + a_{22} + a_{32}}{\sqrt{a_{11} a_{22}} + a_{22} + \sqrt{a_{33} a_{22}}}, \dots\dots\dots \\ \zeta_6 &= \frac{a_{16} + a_{26} + a_{36}}{\sqrt{a_{11} a_{66}} + \sqrt{a_{22} a_{66}} + \sqrt{a_{33} a_{66}}} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

$$\left. \begin{aligned} \varphi_1 &= \frac{A_{44} - 2A_{23}}{A_{44} + 2\sqrt{A_{22} A_{33}}}, \quad \varphi_2 = \frac{A_{55} - 2A_{13}}{A_{55} + 2\sqrt{A_{11} A_{33}}}, \dots\dots\dots \\ \varphi_6 &= \frac{2A_{63} - \sqrt{2}A_{45}}{2\sqrt{A_{66} A_{33}} + \sqrt{2}A_{44} A_{55}} \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

$$\psi_1 = \frac{a_{44} - 2a_{23}}{a_{44} + 2\sqrt{a_{22} a_{33}}}, \dots\dots\dots \psi_6 = \frac{2a_{63} - \sqrt{2}a_{45}}{2\sqrt{a_{66} a_{33}} + \sqrt{2}a_{44} a_{55}} \quad (7)$$

$$\eta_1 = \frac{A_{11} + A_{21} + A_{31}}{A_{11} + \sqrt{A_{22} A_{11}} + \sqrt{A_{33} A_{11}}}, \dots \eta_6 = \frac{A_{16} + A_{26} + A_{36}}{\sqrt{A_{11} A_{66}} + \sqrt{A_{22} A_{66}} + \sqrt{A_{33} A_{66}}} \quad (8)$$

Die Zähler dieser Brüche sind »summarische Komponoide« (5 und 8) und »differentiale Komponoide« (6 und 7) der Elastizität bzw. der Deformation, welche bereits in den vorigen Untersuchungen eingeführt wurden¹⁾.

Die ζ_n , φ_n , ψ_n , η_n lassen sich auch als

$$\zeta_1 = \frac{a_{11} + a_{21} + a_{31}}{a_{11} + a_{21}/\mu_{21} + a_{31}/\mu_{31}}, \zeta_2 = \frac{a_{12} + a_{22} + a_{32}}{a_{12}/\mu_{12} + a_{22} + a_{32}/\mu_{32}} \text{ usw.}$$

darstellen, wobei ein Zusammenhang zwischen diesen bestimmenden Koeffizienten und den verallgemeinerten Poissonschen Koeffizienten auftritt.

Von den Beziehungen (4) ausgehend, ist leicht zu zeigen, daß die bestimmenden Koeffizienten ζ_n , φ_n , ψ_n , η_n absolut genommen nicht größer als 1 sind:

$$-1 \leq \zeta_n, \varphi_n, \psi_n, \eta_n \leq 1.$$

Außerdem läßt sich zeigen, daß gemäß den Bedingungen der Substanzstabilität die Koeffizienten ζ_1 , ζ_2 , ζ_3 , wie auch die Koeffizienten η_1 , η_2 , η_3 nicht gleichzeitig negativ sein können.

In unseren vorigen Untersuchungen wurde darauf hingewiesen, daß die Konstanten der Hauptdiagonale stets positiv und nicht gleich Null sind, d. h. folgenden Ungleichungen genügen:

$$A_{hh} > 0 \quad \text{und} \quad a_{hh} > 0^2).$$

1) Z. Kristallogr. 62 (1925) 241.

2) Z. Kristallogr. 64 (1927) 1. c.

Hieraus folgt, daß alle Nenner in (5), (6), (7) und (8) positiv und ungleich Null sind. Somit sind die bestimmenden Koeffizienten ζ_n , φ_n , ψ_n , η_n nur dann Null, wenn ihre Zähler verschwinden.

Aus dem Folgenden wird ersichtlich, daß die Nullwerte von ζ_1 , ζ_2 , ... ζ_6 die hygromorphe, die von φ_1 , φ_2 , ... φ_6 die orthomorphe, die von ψ_1 , ψ_2 , ... ψ_6 die plagiomorphe und endlich die Nullwerte von η_1 , η_2 , ... η_6 die skleromorphe charakteristische Gradation bestimmen. Deshalb nennen wir die Koeffizienten ζ_n die bestimmenden Koeffizienten der Hygromorphie, φ_n die der Orthomorphie usw.

Wie bekannt, wird die kubische Deformation ε durch folgende einfache Formel ausgedrückt:

$$\varepsilon = \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z \dots \dots \dots (9)$$

Substitution der Werte der linearen Deformationen aus (1) ergibt

$$\varepsilon = (a_{11} + a_{21} + a_{31})\sigma_x + (a_{12} + a_{22} + a_{32})\sigma_y + \dots \dots + (a_{16} + a_{26} + a_{36})\vartheta_{xy} \quad (10)$$

Wir sehen, daß die benannten Faktoren der Spannungskomponenten der rechten Seite »summarische Deformationskomponoide« und Zähler der Ausdrücke (5) sind.

Infolge der Unabhängigkeit der Spannungskomponenten σ_x , σ_y , ... ϑ_{xy} in (10) ergeben sich für die anisotrope Substanz 6 elastische Koeffizienten, von welchen die kubische Deformation abhängt. Als solche bestimmenden Faktoren könnten die erwähnten summarischen Komponoide genommen werden.

Von besonderem Interesse ist der Fall, in welchem alle diese sechs Faktoren zugleich Null werden — eine Bedingung, die mit der Gesamtheit der Gleichungen

$$\zeta_1 = 0, \zeta_2 = 0, \dots \zeta_6 = 0, \dots \dots \dots (11)$$

identisch ist. Die Bedingungen (11) führen damit zu einer unkomprimierbaren Substanz, d. h. zu einer Substanz, welche in dieser Beziehung der hygromorphen Gradation entspricht.

Analog ergibt die Betrachtung der kubischen Spannung

$$\sigma = \sigma_x + \sigma_y + \sigma_z$$

die notwendigen und hinreichenden Bedingungen

$$\eta_1 = 0, \eta_2 = 0, \dots \eta_6 = 0 \dots \dots \dots (12)$$

für das Verschwinden der kubischen Spannung bei allen möglichen endlichen Deformationen. Wir erhalten hier eine skleromorphe Gradation, wie aus dem Folgenden ersichtlich wird.

Entsprechend den Eigenschaften der Komponoide sind die Bedin-

gungen (11), (12), wie auch die weiter unten abgeleiteten Bedingungen (31) und (32) von der Wahl des rechtwinkligen Koordinatensystems nicht abhängig.

Untersuchung der hygromorphen Gradation.

Wir stellen uns nunmehr die Aufgabe, zu untersuchen, wie die Bedingungen (11) auf die Konstanten A_{hk} , welche den in den Ausdrücken (5) enthaltenen a_{hk} reziprok sind, einwirken bzw. welche Beschränkungen dabei die Koeffizienten η_n erfahren. Hierbei setzen wir voraus, daß die Konstanten a_{hk} alle endlich sind.

Zunächst zeigen wir, daß bei Erfüllung der Bedingungen (11) die Determinante der Konstantengesamtheit a_{hk} Null wird. Tatsächlich ist:

$$D = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{16} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{26} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{61} & a_{62} & \dots & a_{66} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_{11} + a_{12} + a_{13} & a_{12} & \dots & a_{16} \\ a_{21} + a_{22} + a_{23} & a_{22} & \dots & a_{26} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{61} + a_{62} + a_{63} & a_{62} & \dots & a_{66} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 & a_{12} & \dots & a_{16} \\ 0 & a_{22} & \dots & a_{26} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & a_{62} & \dots & a_{66} \end{vmatrix} = 0.$$

Da die Determinante D eine symmetrische Determinante ist, ist dies auch für die konjugierte Determinante \mathfrak{D} aus den Adjunkten α_{hk} der Fall.

Die Bedingungen, bei welchen D gleich Null wird und die Bedingungen der Symmetrie von \mathfrak{D} erlauben, laut dem bekannten Theorem der Determinantentheorie, den Schluß, daß die Adjunkten α_{hk} den folgenden Beziehungen genügen:

$$\alpha_{hk}/\alpha_{h+1,k} = \alpha_{h,k+1}/\alpha_{h+1,k+1}, \alpha_{hk}^2 = \alpha_{hh} \alpha_{kk} \text{ oder } \alpha_{hk} = \pm \sqrt{\alpha_{hh} \alpha_{kk}}. \quad (13)$$

Es sei dabei bemerkt, daß diese drei Gleichungssysteme äquivalent sind. Das erste bedeutet Proportionalität sowohl der Zeilen wie der Spalten der Adjunkten α_{hk} je untereinander. Betreffs der dritten Formulierung wollen wir nur darauf hinweisen, daß die Wurzeln auf den rechten Seiten für stabile Substanzphasen stets reell sind.

Wir wissen, daß allgemein

$$A_{hk} = \alpha_{hk}/D. \dots \dots \dots (14)$$

Daher folgt sofort für die A_{hk} :

$$A_{hk}/A_{h+1,k} = A_{h,k+1}/A_{h+1,k+1}, A_{hk}^2 = A_{hh} A_{kk} \text{ oder } A_{hk} = \pm \sqrt{A_{hh} A_{kk}}. \quad (15)$$

Es ist also jeder seitliche Elastizitätsmodul absolut genommen gleich dem geometrischen Mittel der entsprechenden Hauptmodule. Außerdem erlauben die Gleichheiten (15), zusammen mit den Ergebnissen unserer früheren Arbeiten, einen Schluß über die extremalen Grenzwerte der Seitenmoduln A_{hk} . Da wir aber wissen, daß die Konstantengesamtheit A_{hk} an sich den Inhalt der elastischen Eigenschaften der betreffenden Substanz erschöpft, so konstatieren wir auch, daß vom Standpunkt der

Substanzstabilität die Hygromorphie eine Grenzgradation ist, welche dem Zustand des indifferenten Gleichgewichtes entspricht. Diese letztere Folgerung könnte man auch unmittelbar, von der Gleichung $D = 0$ ausgehend, erhalten.

Bei der Weiterentwicklung der Folgerung (15) zeigt eine genauere Untersuchung, daß für die Hygromorphie alle Konstanten A_{hk} des I. Quartals untereinander gleich und die übrigen im Vergleich zu ihnen verschwindend klein sind.

In der Tat haben wir stets für die isotrope Substanz

$$a_{41} = a_{42} = a_{43} = 0, \quad a_{51} = a_{52} = a_{53} = 0, \quad a_{61} = a_{62} = a_{63} = 0 \quad (16)$$

Bei entsprechender Wahl der rechtwinkligen Koordinatensysteme bestehen dieselben Gleichheiten auch für viele anisotrope Substanzen, wie z. B. die Kristalle der kubischen, der hexagonalen (nicht aber der trigonalen) und der rhombischen Syngonien, wie auch für die Mehrzahl der quadratischen Syngonienklassen. Für alle diese Fälle wird offensichtlich die vierte, die fünfte und die sechste Hygromorphiebedingung gelten.

Fügen wir die drei ersten Hygromorphiebedingungen hinzu

$$a_{11} + a_{12} + a_{13} = 0, \quad a_{21} + a_{22} + a_{23} = 0, \quad a_{31} + a_{32} + a_{33} = 0, \quad (17)$$

indem wir $a_{hk} = a_{kh}$ berücksichtigen, so erhalten wir für die Determinante D die folgenden Werte ihrer Adjunkten des I. Quartals:

$$\alpha_{11} = \alpha_{12} = \dots = \alpha_{33} = \begin{vmatrix} a_{44} & \dots & a_{46} \\ \dots & \dots & \dots \\ a_{64} & \dots & a_{66} \end{vmatrix} (a_{12}a_{13} + a_{12}a_{23} + a_{13}a_{23}).$$

Wir sehen, daß alle diese Adjunkten untereinander gleich ausfallen.

Dieselbe Schlußfolgerung, betreffs der Adjunkten des I. Quartals, gilt auch für die anisotropen Stoffe mit weniger entwickelter Symmetrie.

Der Beweis wird aber viel komplizierter. Wir benutzen dazu das Verfahren einer successiven Rändelung der Reihe von Determinanten, welche aus Konstanten a_{hk} zusammengesetzt und den Bedingungen (17) unterworfen sind, wobei wir konsequent die Nullwerte der Summen

$$a_{41} + a_{42} + a_{43}, \quad a_{51} + a_{52} + a_{53}, \quad a_{61} + a_{62} + a_{63} \dots \quad (18)$$

eingeführen und dieselben als gewisse Grenzwerte aus der Reihe der nullungleichen Werte betrachten. Dieser Beweisgang paßt im Gegensatz zum obigen für die Substanzen geringerer Symmetrie, da z. B. für die isotrope Substanz und die Kristalle der kubischen Syngonie die Summen (18) stets Null sind. Weiter unten werden wir sehen, daß die Teilung der Beweisführung mit der prinzipiellen Frage über die möglichen Beziehungen zwischen den Symmetriebedingungen einerseits und den Bedingungen der Hygromorphie andererseits zusammenhängt.

Führen wir in die Betrachtung die folgende Reihe der symmetrischen Determinanten ein

$$D_3 = \begin{vmatrix} a_{11} \dots a_{13} \\ \dots \dots \dots \\ a_{31} \dots a_{33} \end{vmatrix}, \quad D_4 = \begin{vmatrix} a_{11} \dots a_{14} \\ \dots \dots \dots \\ a_{41} \dots a_{44} \end{vmatrix}, \quad D_5 = \begin{vmatrix} a_{11} \dots a_{15} \\ \dots \dots \dots \\ a_{51} \dots a_{55} \end{vmatrix},$$

wo die Determinante D_4 durch Rändelung von D_3 , D_5 durch Rändelung von D_4 entsteht.

Fordern wir die Bedingungen (17), so finden wir, daß alle Adjunkten α_{hk}^{III} der Determinante D_3 untereinander gleich sind. In der Tat wird unmittelbar

$$\alpha_{11}^{III} = \alpha_{12}^{III} = \dots = \alpha_{33}^{III} = a_{12}a_{13} + a_{12}a_{23} + a_{13}a_{23} \dots \quad (19)$$

Bewahren wir die Bedingungen (17) auch für Determinante D_4 , so finden wir die folgenden Werte ihrer Adjunkten:

$$\begin{aligned} \alpha_{14}^{IV} &= -a_{41}\alpha_{11}^{III} - a_{42}\alpha_{12}^{III} - a_{43}\alpha_{13}^{III} \\ \alpha_{24}^{IV} &= -a_{41}\alpha_{21}^{III} - a_{42}\alpha_{22}^{III} - a_{43}\alpha_{23}^{III} \\ \alpha_{34}^{IV} &= -a_{41}\alpha_{31}^{III} - a_{42}\alpha_{32}^{III} - a_{43}\alpha_{33}^{III} \end{aligned}$$

Wenn wir aber (19) berücksichtigen, so erhalten wir

$$\alpha_{14}^{IV} = \alpha_{24}^{IV} = \alpha_{34}^{IV} = -(a_{41} + a_{42} + a_{43})\alpha_{11}^{III} \dots \dots \quad (20)$$

und auch

$$\alpha_{34}^{IV}/\alpha_{24}^{IV} = 1 \text{ und } \alpha_{14}^{IV}/\alpha_{34}^{IV} = 1. \dots \dots \dots (21)$$

Für den Grenzwert aber, unter der Bedingung

$$a_{41} + a_{42} + a_{43} = 0 \dots \dots \dots (22)$$

finden wir aus (20), daß

$$\alpha_{14}^{IV} = 0 \quad \alpha_{24}^{IV} = 0 \quad \alpha_{34}^{IV} = 0.$$

Wir nehmen an, daß dabei die Beziehungen (21) nicht beeinträchtigt werden, da alle Funktionen von uns als stetig angenommen sind, und die Beziehungen (21) bei den der Null beliebig nahen Werte der Summe (22) erfüllt sind.

Außerdem erhalten wir

$$D_4 = 0$$

und haben dementsprechend und wegen der Beziehungen (13)

$$\begin{aligned} \alpha_{31}^{IV}/\alpha_{21}^{IV} &= \alpha_{32}^{IV}/\alpha_{22}^{IV} = \alpha_{33}^{IV}/\alpha_{23}^{IV} = \alpha_{34}^{IV}/\alpha_{24}^{IV} = 1 \\ \text{und } \alpha_{11}^{IV}/\alpha_{31}^{IV} &= \alpha_{12}^{IV}/\alpha_{32}^{IV} = \alpha_{13}^{IV}/\alpha_{33}^{IV} = \alpha_{14}^{IV}/\alpha_{34}^{IV} = 1 \end{aligned}$$

und auch

$$\alpha_{11}^{IV} = \alpha_{12}^{IV} = \dots \dots \alpha_{33}^{IV}.$$

Die analoge Überlegung für die Determinante D_5 und schließlich für D selbst fortsetzend, können wir den Schluß ziehen, daß

$$\alpha_{11} = \alpha_{12} = \dots \alpha_{33} \text{ und } \alpha_{h4} = 0, \alpha_{h5} = 0, \alpha_{h6} = 0.$$

Auf diese Weise erhält die Adjunktengesamtheit der Determinante D , bei Erfüllung der Bedingungen (14), die folgende einfache Form:

$$\left. \begin{array}{cccccc} \alpha_{11} & \alpha_{11} & \alpha_{11} & 0 & 0 & 0 \\ \alpha_{11} & \alpha_{11} & \alpha_{11} & 0 & 0 & 0 \\ \alpha_{11} & \alpha_{11} & \alpha_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{array} \right\} \dots \dots \dots (23)$$

wobei man auch zeigen kann, daß diese Gesamtheit bei beliebiger Änderung der rechtwinkligen Koordinanten invariant bleibt.

Es sei betont, daß die angegebene Schlußweise und das Ergebnis für jede homogene anisotrope Substanz gilt.

Die einfachen Beziehungen (14) erlauben uns von den Adjunkten α_{hk} zu den Konstanten A_{hk} überzugehen. Wir fanden oben, daß $D = 0$. Also müssen die Konstanten A_{hk} des I. Quartals bei Hygromorphie in ∞ übergehen, wobei sie, wie es die Ableitungen in unseren früheren Arbeiten zeigten, unbedingt positiv sein müssen¹⁾.

Wir haben auch

$$A_{13}/A_{12} = \alpha_{13}/\alpha_{12} = 1, A_{11}/A_{13} = \alpha_{11}/\alpha_{13} = 1, A_{12}/A_{11} = \alpha_{12}/\alpha_{11} = 1. \quad (24)$$

Was die Werte der Konstanten A_{hk} des II., III. und IV. Quartals anbelangt, so ergibt die Anwendung der Formeln (14) Unbestimmtheiten in der Form $0/0$. Ferner konnte das Bestehen eines Widerspruches zwischen den Hygromorphiebedingungen in der Form (15) und den möglichen Symmetriearten nachgewiesen werden. Ohne die Realität der hygromorphen Gradation zu bezweifeln, wissen wir eigentlich nicht, ob die Natur bei Grenzwertverhältnissen den Hygromorphiebedingungen oder den Symmetriebedingungen den Vorzug gibt, und wissen auch nicht, ob hier eine allgemeine Regel besteht oder vielleicht beide Varianten tatsächlich existieren.

Den oben verzeichneten Dualismus bei der Ableitung gewisser Eigenschaften der Konstanten A_{hk} bei der Hygromorphie berücksichtigend, schreiben wir die Gesamtheit der Konstanten A_{hk} in der Form einer der beiden folgenden Tabellen an, wobei Einfachheitshalber die Seitenkonstanten nur oben rechts ausgeschrieben sind.

1) Z. Kristallogr. 64 (1927) I. c.

$$\left. \begin{array}{cccccc} A_{11} & A_{11} & A_{11} & A_{14} & A_{15} & A_{16} \\ & A_{11} & A_{11} & A_{14} & A_{15} & A_{16} \\ & & A_{11} & A_{14} & A_{15} & A_{16} \\ & & & A_{44} & A_{45} & A_{46} \\ & & & & A_{55} & A_{56} \\ & & & & & A_{66} \end{array} \right\} \dots (25)$$

$$\left. \begin{array}{cccccc} A_{11} & A_{11} & A_{11} & \times & \times & \times \\ & A_{11} & A_{11} & \times & \times & \times \\ & & A_{11} & \times & \times & \times \\ & & & A_{44} & \times & \times \\ & & & & A_{55} & \times \\ & & & & & A_{66} \end{array} \right\} \dots (26)$$

In der Variante (25) sind die Bedingungen (15) erfüllt, aber in der Variante (26), in der eine symbolische Bezeichnung in Form von queren Kreuzen benutzt wurde, finden sich alle Fälle einschließlich der Grenzfälle vereinigt. An den Stellen der Kreuze in (26) erwarten wir Nullwerte, oder bei teilweiser Erfüllung der Bedingungen (15) endliche Werte $\neq 0$. Die Untersuchung des Wesens dieser Variante ist beschwerlich. Was die Variante (25) anbetrifft, so kommen wir bei deren Untersuchung zu einer Reihe von Schlüssen.

So haben wir auf Grund des früher Gesagten im Grenzfall

$$\alpha_{II, III, IV} / \alpha_I = A_{II, III, IV} / A_I = 0,$$

wo die Indices die Quartale bedeuten, aus denen die Koeffizienten entnommen sind.

In einer Annäherung an den Grenzfall ergibt sich aber

$$A_{II, III, IV} \ll A_I.$$

Präzisieren wir diese Beziehungen auf Grund von (15), so erhalten wir

$$A_{14}, A_{15}, A_{16} \ll A_{11}$$

$$A_{44} \ll |A_{14}|; A_{55} \ll |A_{15}|; A_{66} \ll |A_{16}|$$

$$A_{45} \ll |A_{14}|, |A_{15}|; A_{46} \ll |A_{14}|, |A_{16}|; A_{56} \ll |A_{15}|, |A_{16}|.$$

Außerdem läßt sich zeigen, daß die Verhältnisse

$$A_{46} / A_{45} = A_{54} / A_{56} = A_{65} / A_{64}, \dots (27)$$

durch welche wegen (15) auch eine Reihe anderer Verhältnisse zwischen Konstanten $A_{II, III, IV}$ bestimmt werden können, die beliebigen reellen Werte von $-\infty$ bis $+\infty$ annehmen, je nach der Wahl der rechtwinkligen Koordinaten. Andererseits können diese drei Verhältnisse gleichzeitig endlich, nullungleich und sogar gleichzeitig 1 sein. Letzteres ergibt sich aus folgender Überlegung. Gemäß den Ergebnissen unserer vorigen Untersuchungen gibt es stets ein Koordinatensystem, für welches alle drei tangentialen Elastizitätskomponoide gleichzeitig Null sind und für das

$$2A_{41} - \sqrt{2}A_{56} = 0, \quad 2A_{52} - \sqrt{2}A_{46} = 0, \quad 2A_{63} - \sqrt{2}A_{45} = 0^1) \quad (28)$$

1) Z. Kristallogr. 62 (1925) 242.

oder auch bei Einsetzung der Konstanten gemäß den Hygromorphiebedingungen:

$$A_{14} = A_{56}/\sqrt{2}, \quad A_{15} = A_{46}/\sqrt{2}, \quad A_{16} = A_{45}/\sqrt{2}.$$

Daraus erhalten wir weiter

$$A_{16}/A_{15} = A_{45}/A_{46}, \quad A_{14}/A_{16} = A_{56}/A_{45}, \quad A_{15}/A_{14} = A_{46}/A_{56}.$$

Da jedoch laut (15)

$$A_{16}/A_{15} = A_{46}/A_{45}, \quad A_{14}/A_{16} = A_{45}/A_{56}, \quad A_{15}/A_{14} = A_{56}/A_{46},$$

so finden wir, daß

$$A_{46}/A_{45} = A_{45}/A_{46}, \quad A_{54}/A_{56} = A_{56}/A_{54}, \quad A_{65}/A_{64} = A_{64}/A_{65},$$

woraus seinerseits folgt, daß die Verhältnisse (27) unter der angegebenen Voraussetzungen über die Wahl des Koordinatensystems gleich ± 1 sind. In unseren früheren Arbeiten wurde für jede homogene Substanz das Bestehen von 48 Koordinatensystemen erläutert, welche aus einem Orthogonalsystem durch Vertauschung der positiven und negativen Achsen hervorgehen, die die Bedingungen (28) erfüllt haben¹⁾. Unter diesen 48 Systemen gibt es stets eines, für das die Verhältnisse (27) gleich $+1$ sind.

Die Gesamtheit der Konstanten (25) gewinnt in ihm eine einfachste Form, indem sie nur drei verschiedene, nach Quartalen verteilte Konstanten erhält:

$$A_I = A_{11}, \quad A_{II, III} = A_{14}, \quad A_{IV} = A_{44},$$

wobei

$$A_{II, III} \ll A_I, \quad A_{IV} \ll |A_{II, III}|.$$

Ferner ist es von Interesse nachzuweisen, welche Werte die Koeffizienten η_n , unter Hygromorphiebedingungen (11) erhalten.

Bei Zusammenstellung von (15) und (8) folgt für Hygromorphie $\eta_n = \pm 1$, und zwar genauer

$$\eta_1, \eta_2, \eta_3 = 1, \quad \eta_4, \eta_5, \eta_6 = \pm 1,$$

und im ganzen erhält man hieraus acht verschiedene Konstantengesamtheiten, unter denen die einfachste ist:

$$\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_6 = 1.$$

Durch Kombination der Isotropiebedingungen mit den Hygromorphiebedingungen für die α_{hk} und A_{hk} , kann die isotrope Form der hygromorphen Gradation ihrem Wesen nach aufgeklärt werden.

1) Z. Kristallogr. **62** (1925) 242.

»Antipode Gegenseitigkeit« der Hygromorphie und Skleromorphie.

Diese Untersuchung für die Konstantengesamtheit A_{hk} (bei gegebenen Hygromorphiebedingungen (11)) läßt sich formal völlig auf den umgekehrten »antipoden« Fall erweitern, wenn die Skleromorphiebedingungen (12) gegeben sind und eine Untersuchung der Eigenschaften der Konstantengesamtheiten gefordert wird.

Infolge ihrer Reziprozität lassen sich die Konstanten A_{hk} und a_{hk} durcheinander ganz gleichartig ausdrücken

$$a_{hk} = (-1)^{h+k} \begin{vmatrix} A_{11} & \dots & A_{16} \\ \dots & \dots & \dots \\ A_{61} & \dots & A_{66} \end{vmatrix} \quad A_{hk} = (-1)^{h+k} \begin{vmatrix} a_{11} & \dots & a_{16} \\ \dots & \dots & \dots \\ a_{61} & \dots & a_{66} \end{vmatrix},$$

ferner besteht wegen der mathematischen Identität der Hygromorphie- und Skleromorphieformulierungen — in den a_{hk} bzw. A_{hk} — und wegen der inversen Analogie einschließlich der extremalen Grenzwerte eine vollständige »antipode Gegenseitigkeit« der hygromorphen und skleromorphen Gradationen. Demgemäß kann man auch die von uns eingeführten, diese Gradationen bestimmenden Koeffizienten ζ_n und η_n als gegenseitig antipode auffassen.

Zusammenfassung der Hauptfolgerungen über Hygromorphie und Skleromorphie.

Wir wollen schließlich die Hauptfolgerungen über die Hygromorphie und Skleromorphie zusammenstellen:

1. Für die Hygromorphie werden die bestimmenden Koeffizienten ζ_n gleich Null,

die Koeffizienten η_1, η_2, η_3 gleich $+1$,

die Koeffizienten η_4, η_5, η_6 gleich $+1$ oder -1 ;

Für die Skleromorphie werden umgekehrt die bestimmenden Koeffizienten η_n gleich Null,

die Koeffizienten $\zeta_1, \zeta_2, \zeta_3$ gleich $+1$,

die Koeffizienten $\zeta_4, \zeta_5, \zeta_6$ gleich $+1$ oder -1 .

2. Die allgemeinen Elastizitätsmoduln der Hygromorphie und auch die allgemeinen Deformationskoeffizienten der Skleromorphie besitzen die folgenden Eigenschaften:

a) Sie haben zeilen- bzw. spaltenweis proportionale Werte.

b) Sie haben positiv unendliche, untereinander gleiche Werte im I. Quartal.

c) Ihre Werte in den übrigen Quartalen sind im Vergleich mit den Werten des I. Quartals verschwindend klein.

3. Hygromorphie und Skleromorphie sind Grenzgradationen der Substanz und entsprechen dem Zustand des indifferenten Gleichgewichtes.

4. Die Hygromorphie ist den Moduln nach — die Skleromorphie den Deformationskoeffizienten nach — elastisch isotrop.

5. Die Hygromorphie und Skleromorphie sind antipode Gradationen.

6. Es bleibt unbekannt, ob die kristallographischen Symmetriebeziehungen zwischen den Koeffizienten auch im hygromorphen und skleromorphen Grenzfall erhalten bleiben.

Eine Präzisierung des physikalischen Inhaltes der Hygromorphie und Skleromorphie.

Eine weitere Präzisierung des physikalischen Inhaltes der Hygromorphie und Skleromorphie erhalten wir, wenn wir eine Darstellung der Konstanten A_{hk} und a_{hk} in Form partieller Ableitungen von Spannungen und Deformationen einführen. — Wir haben

$$A_{11} = \partial \sigma_x / \partial \varepsilon_x, \quad A_{12} = \partial \sigma_x / \partial \varepsilon_y, \quad \dots \quad A_{66} = \partial \vartheta_{xy} / \partial \omega_{xy} \dots \quad (29)$$

und

$$a_{11} = \partial \varepsilon_x / \partial \sigma_x, \quad a_{12} = \partial \varepsilon_x / \partial \sigma_y, \quad \dots \quad a_{66} = \partial \omega_{xy} / \partial \vartheta_{xy} \dots \quad (30)$$

Wenden wir nun für die Ausdrücke (29) und (30) die Daten über die Konstantenwerte bei der Hygromorphie bzw. Skleromorphie an.

Auf diese Weise läßt sich aufklären, daß für die Hygromorphie die unendlich großen positiven Modulwerte A_{11} , A_{22} , A_{33} die Inkompressibilität der Substanzschicht bei einseitiger Kompression charakterisieren und die Gleichheiten $A_{11} = A_{12} = \dots = A_{33}$ die Erfüllung des bekannten Flüssigkeitsgesetzes von *Pascal* kennzeichnen, während umgekehrt die relativ verschwindend kleinen Werte aller anderen Konstanten, insbesondere von A_{44} , A_{55} , A_{66} , die Geringheit des elastischen Widerstandes gegen Schubkräfte kennzeichnen. Hieraus folgt, daß ausgehend von einer beliebigen anisotropen Substanz der Grenzwert der hygromorphen Gradation bezüglich der elastischen Eigenschaften zur Übereinstimmung mit den Eigenschaften der idealen unkompressiblen Flüssigkeit führt.

Denken wir an die Regel von *Stokes* und *Bock*, wonach gleichzeitig mit der Annäherung der isotropen festen Substanz an ihren Schmelzpunkt, der *Poissonsche* Koeffizient μ gegen $1/2$ strebt, so können wir annehmen, daß diese Regel in folgender Form verallgemeinert werden kann: jede anisotrope Substanz geht bei der Annäherung an den Schmelzpunkt durch die Gradationen hindurch, welche sich der Hygromorphie nähern und geht beim Schmelzen in dieselbe über.

Offensichtlich ist vom Standpunkt der vorliegenden Untersuchung der flüssige Zustand als Sonderfall der Hygromorphie zu behandeln, wobei gleichzeitig für das allgemeine physikalische Verständnis der Hygromorphie der Zusammenhang mit der Lehre von den flüssigen Kristallen angedeutet sei.

Zweifellos sind hygromorphe Gradationen in genügender Annäherung unter experimentellen Bedingungen möglich und kommen auch tatsächlich vor.

Im Falle der Skleromorphie weist a_{11} , a_{22} , $a_{33} \rightarrow \infty$ auf die unendlich leichte Kompressibilität der Substanz dieser Gradation, die Gleichheiten $a_{11} = a_{12} = \dots a_{33}$ aber charakterisieren die Kompressibilität oder allgemeiner gesagt, die Veränderlichkeit der Dimensionen ohne Änderung der geometrischen Form, — was durch die verschwindend kleinen Werte von a_{44} , a_{55} , a_{66} und auch der übrigen Konstanten des II., III. und IV. Quartals im Vergleich zu den Konstanten des I. Quartals bestätigt wird. Es ist also die skleromorphe Substanz, den normalen Spannungen keinen Widerstand leistend, imstande, unendlich große Widerstände gegenüber den tangentialen Spannungen zu entwickeln.

Angesichts dieser Überlegungen muß die Substanz mit Skleromorphietypus als eine Antipode der idealen Flüssigkeit, als »ideal-steife« Substanz definiert werden.

Wie ungewöhnlich — durch die früheren Systematiker unvorausgesehen — diese höchst interessante Substanzgradation erscheint, ist schon aus der Wortbildung »Deformation« ersichtlich, welche auf eine unvermeidliche Verbindung von Formänderung und Dimensionsänderung zwischen den Punkten der »kontinuierlichen« ihre Dimensionen ändernden Substanz hinweist. Man kann auch das Ignorieren der Vorstellungen, welche mit der Skleromorphie verbunden sind, in einer Reihe von klassischen, die Frage der Mechanik der kontinuierlichen Massen betreffenden Werken, konstatieren. Unserseits stellen wir uns die Skleromorphieerscheinungen als eine Volumenänderung der Substanz ohne deren Formänderung vor. Außerdem ersieht man aus dem Inhalt des Obengesagten, daß der geringste äußere Druck auf einen skleromorphen Körper theoretisch zu seinem Zusammenziehen bis auf unendlich kleine Dimensionen führen muß, und bzw. bei der Dehnung des Körpers ein umgekehrter Effekt erhalten werden muß, wobei die Körperdimensionen sich stets geometrisch proportional ändern.

Der umgekehrten Analogie nach ist gemäß der erwähnten Regel von Stokes und Bock die Skleromorphie experimentell bei besonders niedrigen Temperaturen zu suchen.

Orthomorphie und Plagiomorphie. Physikalischer Inhalt der Orthomorphie.

Wir gehen nun dazu über, die Bedingungen der Orthomorphie und Plagiomorphie zu besprechen:

$$\varphi_1 = 0, \varphi_2 = 0, \dots \varphi_6 = 0 \dots \dots \dots (31)$$

und

$$\psi_1 = 0, \psi_2 = 0, \dots \psi_6 = 0 \dots \dots \dots (32)$$

Auf Grund der Vorstellung, daß im elastischen Medium nur Zentralkräfte existieren, hat Cauchy¹⁾ für die anisotrope Substanz die sog. Cauchyschen Gleichungen abgeleitet, die in unseren Bezeichnungen folgendermaßen anzuschreiben sind:

$$\left. \begin{aligned} A_{44} - 2 A_{23} &= 0, & A_{55} - 2 A_{13} &= 0, & A_{66} - 2 A_{12} &= 0 \\ 2 A_{41} - \sqrt{2} A_{56} &= 0, & 2 A_{52} - \sqrt{2} A_{46} &= 0, & 2 A_{63} - \sqrt{2} A_{45} &= 0 \end{aligned} \right\} \dots (33)$$

Aus ihnen folgt bekanntlich für die isotrope Substanz

$$\mu = 1/4.$$

Es kann jetzt für geklärt gelten, daß die Bedingungen von Cauchy keine allgemeine Regel darstellen, sondern nur einen in der Natur möglichen Sonderfall, und zwar eine orthomorphe charakteristische Gradation, da die Bedingungen (33) vollkommen durch (31) ersetzt werden können.

Analog dem Vorhergehenden stellen wir fest, daß Orthomorphie und Plagiomorphie Antipoden sind. Dementsprechend sind auch die bestimmenden Koeffizienten φ_n und ψ_n als gegenseitig antipode aufzufassen. Gleichzeitig sind die Orthomorphie und die Plagiomorphie keine Grenzgradationen, können aber dem Gebiete der stabilen Substanzzustände zugerechnet werden.

Eine Beurteilung des physikalischen Inhalts der Plagiomorphie.

Betrachten wir jetzt die Frage nach dem physikalischen Inhalt der Plagiomorphie. Wegen der vollkommenen Analogie, mutatis mutandis, gelangen wir zu der Ansicht, daß die Plagiomorphie sozusagen dem »System zentraler Deformationen« entsprechen soll. In der Tat, wenn wir uns der molekularen Elastizitätstheorie fester Körper nach Cauchy und Poisson (z. B. in der Darstellung von Grashof) erinnern und in ihr die notwendigen formalen Änderungen vornehmen, so erhalten wir die gesuchten Beziehungen.

Nehmen wir an, daß sich in genügend kleinem Abstand r voneinander zwei materielle Punkte O und P eines gegebenen materiellen Mediums befinden, von denen O der Ursprung eines Systems xyz sei.

Bei einer Deformation gehe der Punkt P in den Punkt P' über, wobei gemäß dem vorausgesetzten Prinzip »des Systems der zentralen Deformationen« die Punkte O , P und P' auf einer geraden Linie liegen müssen, die wir durch ihre drei Richtungskosinus bestimmen:

$$\cos (OP, OX) = a \quad \cos (OP, OY) = b \quad \cos (OP, OZ) = c.$$

1) Poisson muß als Mitautor dieser Ableitung gelten.

Insofern die entstandene Deformation ε von der gegenseitigen Kraftwirkung der Teilchen abhängt, wird sie eine Funktion der entstehenden elastischen Spannung σ sein; sie wird ferner nach den Prinzipien der molekularen Theorie Funktion von r und proportional der Masse Δm im Punkte P^1) sein, und hängt im allgemeinen von den Kosinus a, b, c ab. Auf diese Weise erhalten wir die folgende Gleichung für das Deformationselement

$$\Delta \varepsilon = PP'/OP = F(\sigma, a, b, c, r) \Delta m.$$

Wenn man nur denjenigen Deformationsteil sucht, der durch die entstehende Spannung bedingt wird, und wenn bei genügend geringen Deformationen und Spannungen dem experimentellen Hookeschen Gesetz genügt ist, so kann der Ansatz spezialisiert werden zu

$$F(\sigma, a, b, c, r) = \sigma f(a, b, c, r); \quad \Delta \varepsilon = \sigma f \Delta m.$$

Betrachten wir nun das gleichschenklige Dreieck OPQ (Fig. 1), wo $OQ = OP$. Seine Fläche werde als eine elastische materielle Fläche betrachtet, wobei ihre Dicke keine Rolle spielt.

Bei der betrachteten zentralen Deformation gehe Q in Q' über, so daß

$$QQ' \parallel PP' \text{ und } QQ' = a PP'.$$

Die Elemente der Deformationen $\Delta \varepsilon_x, \Delta \omega_{xz}, \Delta \omega_{xy}$, die unter der Kräftewirkung des Punktes P entstehen, sind dann

$$\left. \begin{aligned} \Delta \varepsilon_x &= QQ'a/OQ = PP'a^2/OP = \sigma f a^2 \Delta m \\ \Delta \omega_{xz} &= \sqrt{2} \sigma f a c \Delta m \\ \Delta \omega_{xy} &= \sqrt{2} \sigma f a b \Delta m \end{aligned} \right\} \cdot 1)$$

rühren wir weiter in die Betrachtung die gleichschenkeligen Dreiecke ein, die ganz analog bezüglich der Achsen OY und OZ konstruiert sind, und summieren dann die Wirkung aller materiellen Elemente Δm nach der Halbsphäre in den Grenzen der entsprechenden Koordinatenflächen; setzen wir zur selben Zeit die Additivität aller betrachteten elementaren Deformationen voraus, so können wir die Werte aller Deformationskomponenten in der folgenden Form erhalten:

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_x &= \Sigma \sigma f a^3 \Delta m & \omega_{yz} &= \sqrt{2} \Sigma \sigma f b c \Delta m \\ \varepsilon_y &= \Sigma \sigma f b^3 \Delta m & \omega_{zx} &= \sqrt{2} \Sigma \sigma f c a \Delta m \\ \varepsilon_z &= \Sigma \sigma f c^3 \Delta m & \omega_{xy} &= \sqrt{2} \Sigma \sigma f a b \Delta m \end{aligned} \right\}$$

Drücken wir nun in den erhaltenen Ausdrücken den Wert σ durch die Spannungs-komponenten aus

$$\sigma = a^2 \sigma_x + b^2 \sigma_y + c^2 \sigma_z + \sqrt{2} b c \vartheta_{yz} + \sqrt{2} c a \vartheta_{zx} + \sqrt{2} a b \vartheta_{xy},$$

so erhalten wir als verallgemeinertes Hookesches Gesetz ein System von sechs

1) Was die Masse des Punktes O betrifft, so hindert uns nichts, sie (bedingt) als 1 anzunehmen.

2) Wegen der Faktoren $\sqrt{2}$ siehe die Bemerkung S. 4 über die Reziprozität von Spannungen und Deformationen.

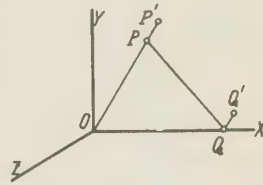


Fig. 1.

linearen homogenen Gleichungen, in denen allein die Differenzkomponenten der Deformationen vorkommen und zwar mit folgenden Koeffizienten:

$$\begin{array}{llll} a_{23} = \Sigma f b^2 c^2 \Delta m & a_{44} = 2 \Sigma f b^2 c^2 \Delta m & a_{56} = 2 \Sigma f a^2 b c \Delta m & a_{14} = \sqrt{2} \Sigma f a^2 b c \Delta m \\ a_{13} = \Sigma f c^2 a^2 \Delta m & a_{55} = 2 \Sigma f c^2 a^2 \Delta m & a_{46} = 2 \Sigma f b^2 c a \Delta m & a_{25} = \sqrt{2} \Sigma f b^2 c a \Delta m \\ a_{12} = \Sigma f a^2 b^2 \Delta m & a_{66} = 2 \Sigma f a^2 b^2 \Delta m & a_{45} = 2 \Sigma f c^2 a b \Delta m & a_{36} = \sqrt{2} \Sigma f c^2 a b \Delta m. \end{array}$$

Daraus erhalten wir

$$a_{44} - 2a_{23} = 0, \quad a_{55} - 2a_{13} = 0, \dots, 2a_{63} - \sqrt{2}a_{45} = 0,$$

welche Gleichungen ganz analog den oben angeführten Gleichungen Cauchy sind und die notwendigen und hinreichenden Bedingungen für das Bestehen der Plagiomorphie-Gleichungen (32) bieten.

Wir überzeugen uns also, daß die Voraussetzung des »Systems zentraler Deformationen« im elastischen Kontinuum zur plagiomorphen Substanzgradation führt.

Über die rationelle Wahl der Koordinatensysteme.

Es wurde oben darauf hingewiesen, daß für die vier charakteristischen Gradationen, der Hygro-, Ortho-, Plagio- und Skleromorphie die Werte der bestimmenden Koeffizienten Null bleiben, unabhängig von der Wahl der rechtwinkligen Koordinaten. Jedoch ist für nicht charakteristische Gradationen diese Regel ungültig, sowie allgemein die Werte der bestimmenden Koeffizienten für anisotrope Substanzen von der Wahl der rechtwinkligen Koordinaten abhängen. Es entsteht daher die Frage nach einer rationellen Wahl der Koordinatenrichtungen.

Bei Substanzen mit genügend entwickeltem System der Symmetrielemente müssen die Koordinaten zuvörderst im Einklang mit den Symmetrieachsen und -ebenen gewählt werden.

Zugleich kann man aber Nullwerte einiger bestimmender Koeffizienten mit Index 4, 5, 6 erreichen.

Die Selbständigkeit von charakteristischen Gradationen und deren natürliche Reihenfolge.

Ferner wollen wir auf die Selbständigkeit des Bestehens von vier charakteristischen Gradationen hinweisen. Man überzeugt sich durch unmittelbare Untersuchung, daß zwei und mehr charakteristische Gradationen in einer und derselben Substanz von bestimmtem Zustande nie gleichzeitig vorkommen können. Von dem Beweis dieses Satzes werde abgesehen und nur auf die obigen Ausführungen über die Werte des Poissonschen Koeffizienten μ im Isotropiefall hingewiesen. Diese Daten geben eine natürliche Reihenfolge der charakteristischen Gradationen an: Hygromorphie, Orthomorphie, Plagiomorphie, Skleromorphie.

Die Methoden der Bestimmung der Gradationen der reellen Substanzen auf Grund einer Betrachtung der Werte der bestimmenden Koeffizienten.

Bei der Bestimmung der Gradation aus experimentellen Daten wird uns oft schon die Lage des Stoffes in der Folge charakteristischer Gradationen interessieren. Hierfür ist in erster Linie das annähernde Verschwinden bei dem einen oder anderen der vier Systeme der bestimmenden Koeffizienten maßgebend. Es ist aber zweckmäßig, auch die Werte der nicht verschwindenden Koeffizienten heranzuziehen, zumal um die Richtung der Annäherung, die Proximalität und Deklination (s. S. 2) zu beurteilen.

Wir sprechen von hygromorpher Deklination bei Substanzen, wo man konstatiert, daß die tatsächliche Gradation zwischen der orthomorphen und der hygromorphen charakteristischen Gradation liegt; umgekehrt von skleromorpher Deklination dann, wenn sie im Gebiet zwischen der plagiomorphen und der skleromorphen Gradation sich befindet.

Die Unterscheidung dieser zwei Deklinationen geschieht auf Grund einer gemeinsamen Betrachtung der Werte verschiedener bestimmender Koeffizienten, wobei wir folgende Hauptregel ableiten konnten:

Negative Werte von $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$, bei positiven ψ_1, ψ_2, ψ_3 sind das Kennzeichen der hygromorphen Deklination, während umgekehrt negative ψ_1, ψ_2, ψ_3 bei positiven $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ die skleromorphe Deklination kennzeichnen. Übrigens, da diese Frage nicht von allen Seiten erörtert werden konnte, scheint es richtiger, die erwähnte Folgerung als eine Definition zu fixieren.

Zum Schluß dieser Betrachtungen wollen wir noch vermerken, daß auch bei Benutzung aller bestimmenden Koeffizienten für eine Klassifikation der Gradationen reeller Substanzen in der ersten Annäherung die Betrachtung der Koeffizienten mit Index 1, 2, 3 genügen dürfte, die wir deshalb als Grundkoeffizienten hervorheben. Denn alle übrigen Koeffizienten, d. h. mit Index 4, 5, 6, können ja auf Null gebracht und dementsprechend als Hilfskoeffizienten betrachtet werden.

Anwendung der verallgemeinerten Poissonschen Koeffizienten.

So wie aus Proximalität und Deklination bezüglich der charakteristischen Gradationen, könnte man vorschlagen die Unterscheidung der elastischen anisotropen Substanzen auf Grund der Retentionsbeurteilung durchzuführen. So stellt für die Isotropie der Wert des Poissonschen Koeffizienten $\mu = 0$ die Grenze zweier Gradationsgebiete dar — des

ambitoretenten, in welchem die Substanzen bei einseitiger Dehnung sozusagen eine dominierende Tendenz äußern ihr Volumen zu erhalten, und des habitoretenten, in welchem bei der gleichen Einwirkung die Tendenz herrscht die Form beizubehalten.

Sehen wir nun, welche Kennzeichen die Grundlage einer analogen Unterscheidung der anisotropen Substanzen bilden sollen. Benutzen wir die oben erwähnten verallgemeinerten Poissonschen Koeffizienten μ_{hk} und ν_{hk} .

Wir geben den Zustand einseitigen Zuges wie folgt an:

$$\sigma_x > 0 \quad \sigma_y, \sigma_z, \vartheta_{yz}, \vartheta_{zx}, \vartheta_{xy} = 0.$$

Dann nehmen augenscheinlich die Deformationen der anisotropen Substanz die folgenden Werte an:

$$\begin{aligned} \varepsilon_x &= a_{11}\sigma_x & \omega_{yz} &= a_{41}\sigma_x \\ \varepsilon_y &= a_{21}\sigma_x & \omega_{zx} &= a_{51}\sigma_x \\ \varepsilon_z &= a_{31}\sigma_x & \omega_{xy} &= a_{61}\sigma_x. \end{aligned}$$

Daraus erhalten wir

$$\varepsilon_y/\varepsilon_x = a_{21}/a_{11} = \mu_{21}, \quad \varepsilon_z/\varepsilon_x = \mu_{31}, \quad \dots \quad \omega_{xy}/\varepsilon_x = \mu_{61}.$$

Wir erinnern daran, daß

$$\mu_{21} = \mu_{12} \text{ usw.}$$

Der betrachtete Grenzfall wird im allgemeinen durch folgende fünf Gleichungen bestimmt

$$\mu_{21} = 0, \mu_{31} = 0, \dots \mu_{61} = 0, \dots \dots \dots (34)$$

unter welchen jedoch nur die ersten zwei mit dem Phänomen der Querdeformation zu tun haben.

Wir sehen, daß in den erhaltenen fünf Gleichungen die Gleichung $\mu_{21} = 0$ fehlt. Sie tritt aber bei Dehnung nach der y - oder z -Achse auf.

Es sei bemerkt, daß die Erfüllung der Bedingungen (34) für ein Koordinatensystem nicht zu behaupten erlaubt, daß sie auch für jedes andere erfüllt seien. Deswegen kann man die Einteilung der anisotropen Substanzen in ambitoretente und habitoretente nur als qualitative Einteilung anerkennen.

Wir werden annehmen, daß die negativen Werte der Koeffizienten μ_{23} , μ_{13} , μ_{12} den ambitoretenten, und die positiven den habitoretenten Substanzen entsprechen, wenn wir, in einer ersten Annäherung, von den Koeffizienten μ_{41} , μ_{51} usw. absehen.

Ganz analog dem soeben Gesagten erhalten wir, ausgehend von der einseitigen Dehnung $\varepsilon_x > 0$, ε_y , ε_z , ω_{yz} , ω_{zx} , $\omega_{xy} = 0$ den Grenzfall des Verschwindens der zu den μ analogen Koeffizienten:

$$\nu_{21} = 0, \quad \nu_{31} = 0, \quad \dots \quad \nu_{61} = 0 \quad \dots \dots \dots (35)$$

Es ist interessant zu bemerken, daß die gleichzeitige Erfüllung aller Gleichungen (35) zur Erfüllung aller Gleichungen (34) führt, und auch umgekehrt.

Anwendung der Theorie der bestimmenden Koeffizienten für die Isotropie.

Gehen wir jetzt zu der Anwendung der Theorie der bestimmenden Koeffizienten auf die isotrope Substanz über.

Da bei dieser die Koeffizienten mit Index 1, 2, 3 gleich, und die mit Index 4, 5, 6 Null sind, genügt es, erstere allein zu betrachten und ohne Index zu schreiben.

Wir schreiben den Ausdruck der bestimmenden Koeffizienten sowohl durch die Konstanten A_{hk} und a_{hk} , als auch durch die Poissonschen Koeffizienten μ an:

$$\begin{aligned}\zeta &= \frac{1 - 2\mu}{3} & \varphi &= \frac{1 - 4\mu}{3 - 4\mu} & \psi &= \frac{1 + 3\mu}{3 + \mu} & \eta &= \frac{1 + \mu}{3(1 - \mu)} \\ \zeta &= \frac{a_{11} + 2a_{12}}{3a_{11}} & \varphi &= \frac{A_{44} - 2A_{12}}{A_{44} + 2A_{11}} = \frac{A_{11} - 3A_{12}}{3A_{11} - A_{12}} \\ \psi &= \frac{a_{44} - 2a_{12}}{a_{44} + 2a_{11}} = \frac{a_{11} - 3a_{12}}{3a_{11} - a_{12}} & \eta &= \frac{A_{11} + 2A_{12}}{3A_{11}},\end{aligned}$$

wobei die vorhandenen Varianten der Ausdrücke für φ und ψ auf dem Bestehen der Gleichungen $A_{44} = A_{11} - A_{12}$ und $a_{44} = a_{11} - a_{12}$ für isotrope Substanzen fußen.

Wir sehen, daß die Ausdrücke der bestimmenden Koeffizienten durch μ sich durch keine Symmetrie auszeichnen, — eine Folge der Bestimmung des Koeffizienten μ auf Grund des zu speziellen Experiments der Axialdehnung des Stabes. Diese Ausdrücke bestätigen, daß zur Charakterisierung der Gradation einer isotropen Substanz der Koeffizient μ oder auch ein anderer der vorgeschlagenen bestimmenden Koeffizienten, der ja im Gebiet $-1 < \mu < 1/2$ eine stetige eindeutige Funktion von μ ist, genügt.

Immerhin hat die Anwendung der bestimmenden Koeffizienten auch für die isotrope Substanz den Vorteil, die Vergleichbarkeit der elastischen Daten der isotropen und der anisotropen Substanzen zu ermöglichen. Auch die antipoden Eigenschaften der Koeffizienten ζ und η , bzw. φ und ψ sowie der zugehörigen charakteristischen Gradationen lassen sich dadurch klar nachweisen.

Zunächst seien in einer Übersichtstabelle (Tabelle III) die Werte der Koeffizienten ζ , φ , ψ , η für die vier charakteristischen Gradationen und für den Fall $\mu = 0$ angeführt.

1) Es sei bemerkt, daß der Koeffizient ζ gleich $1/3$ der reziproken sog. Zahl ξ von Cosserat ($\xi = 1/(1 - 2\mu)$) ist.

Tabelle III.

Gradationen der isotropen Substanzen	Werte der bestimmenden Koeffizienten			
	ζ	φ	ψ	η
Hygromorphie	0	— 1	$\frac{5}{7}$	1
Orthomorphie	$\frac{1}{3}$	0	$\frac{7}{13}$	$\frac{5}{9}$
$\mu = 0$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$
Plagiomorphie	$\frac{5}{9}$	$\frac{7}{13}$	0	$\frac{1}{3}$
Skleromorphie	1	$\frac{5}{7}$	— 1	0

Die Tabelle besitzt einen hohen Grad von Symmetrie. Jeder charakteristischen Gradation entspricht der Nullwert eines von den bestimmenden Koeffizienten. Der Fall $\mu = 0$ ergibt aber für alle bestimmenden Koeffizienten einen und denselben Wert $\frac{1}{3}$.

Die Tabelle bestätigt die Urteile über die Antipodität und die natürliche Reihenfolge der charakteristischen Gradationen und der entsprechenden bestimmenden Koeffizienten, wie auch über die Lage in dieser Reihenfolge des Falles $\mu = 0$.

Die bestimmenden Koeffizienten sind miteinander durch die folgende Reihe von Ungleichungen und Gleichungen verbunden:

$$0 < \zeta \eta \leq \frac{1}{9} \quad \frac{2}{3} \leq \zeta + \eta < 1 \quad \zeta + 3\zeta\eta + \eta = 1 \\ -\frac{5}{7} < \varphi\psi \leq \frac{1}{9} \quad -\frac{2}{7} < \varphi + \psi \leq \frac{2}{3} \quad 13\varphi - 15\varphi\psi + 13\psi = 7.$$

Außerdem haben wir eine Reihe von Ausdrücken für die Beziehungen zwischen den Koeffizienten φ , ψ und ζ , η , wie z. B. den Ausdruck $\varphi = (6\zeta - 1)/(6\zeta + 1)$ usw.

Führt man aber als Argumente einerseits die Differenz $\delta_1 = \zeta - \eta$ und andererseits die Differenz $\delta_2 = \varphi - \psi$ ein, so erhalten wir die folgenden Werte der bestimmenden Koeffizienten ζ , η und φ , ψ , welche wir in den Tab. IV und V zusammengestellt haben.

Tabelle IV.

δ_1	ζ	η
— 1,0	0,000	1,000
— 0,8	0,044	0,844
— 0,6	0,098	0,698
— 0,4	0,163	0,563
— 0,2	0,241	0,441
0,0	0,333	0,333
0,2	0,441	0,241
0,4	0,563	0,163
0,6	0,698	0,098
0,8	0,844	0,044
1,0	1,000	0,000

Tabelle V.

δ_2	φ	ψ
— 12/7	— 1,000	0,714 (5/7)
— 9/7	— 0,611	0,674
— 6/7	— 0,246	0,611
— 3/7	0,078	0,506
0	0,333	0,333
3/7	0,506	0,078
6/7	0,611	— 0,246
9/7	0,674	— 0,611
12/7	0,714 (5/7)	— 1,000

In Fig. 2 und 3 sind die Abhängigkeiten gezeichnet. Die Kurven sind paarweise Bögen zweier gleicher Hyperbeln (ungleichseitiger). Sie liegen symmetrisch, schneiden sich bei den Werten $\zeta = \eta = \frac{1}{3}$ und

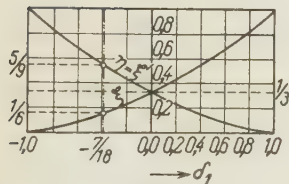


Fig. 2.

ζ und η als Funktion von δ_1 .

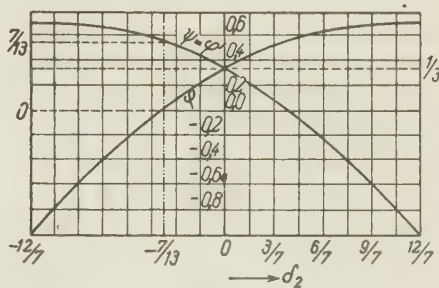


Fig. 3.

φ und ψ als Funktion von δ_2 .

$\varphi = \psi = \frac{1}{3}$, ihre Zentren decken sich paarweise, durch die Koordinaten $\delta_1 = 0$, $\zeta = \eta = -\frac{1}{3}$ und $\delta_2 = 0$, $\varphi = \psi = 13/15$ bestimmt; die reellen Halbachsen liegen in beiden Figuren unter den Winkeln $\pm \pi/8$, wobei sie paarweise gleich sind

$$b_1 = \frac{2}{3} \sqrt{2(\sqrt{2}-1)} \approx 0,607 \text{ und } b_2 = \frac{8}{15} \sqrt{2(\sqrt{2}-1)} \approx 0,485;$$

schließlich sind die Winkel zwischen den Asymptoten der Hyperbeln gleich $3\pi/4$.

Die Kurven zeigen anschaulich, daß vom Standpunkt der vorgeschlagenen Lehre von den Gradationen jeder gegebenen Substanz prinzipiell eine andere antipode Substanz gegenübergestellt werden kann.

Die berechneten Werte der bestimmenden Koeffizienten und der verallgemeinerten Poissonschen Koeffizienten.

In den Tabellen VI bis IX werden nach experimentellen Daten die bestimmenden Koeffizienten sowie einige verallgemeinerte Poissonsche Koeffizienten für verschiedene isotrope und anisotrope Substanzen bei Zimmertemperatur angegeben. Der Umrechnung halber geben wir die Beziehung zwischen unseren Konstanten und den Konstanten c_{hk} und s_{hk} nach Voigt ausführlich an:

$A_{11} = c_{33}$	$A_{23} = c_{12}$	$A_{44} = 2 c_{66}$	$a_{11} = s_{33}$	$a_{23} = s_{12}$	$a_{44} = \frac{1}{2} s_{66}$
$A_{22} = c_{22}$	$A_{13} = c_{13}$	$A_{55} = 2 c_{55}$	$a_{22} = s_{22}$	$a_{13} = s_{13}$	$a_{55} = \frac{1}{2} s_{55}$
$A_{33} = c_{11}$	$A_{12} = c_{23}$	$A_{66} = 2 c_{44}$	$a_{33} = s_{11}$	$a_{12} = s_{23}$	$a_{66} = \frac{1}{2} s_{44}$
$A_{36} = \sqrt{2} c_{14}$			$a_{36} = \frac{1}{\sqrt{2}} s_{14}$		

Die experimentellen Ergebnisse über Kristalle sind hier möglichst vollständig gesammelt, doch bleibt die Zahl dieser Daten ziemlich gering: so gibt es z. B. nur wenige Bestimmungen für Kristalle künstlicher chemischer Verbindungen und nur vereinzelte Bestimmungen für organische Kristalle.

Aus der Betrachtung der Tabellen überzeugen wir uns, daß die Koeffizienten tatsächlich die Grenzwerte der für sie theoretisch bestimmten Grenzen nicht überschreiten. Ebenso überzeugen wir uns, daß die angeführten Tabellendaten mit allen anderen Forderungen unserer allgemeinen Theorie vollkommen übereinstimmen. •

Die kleinsten absoluten Werte der bestimmenden Koeffizienten finden sich hauptsächlich unter den Koeffizienten ζ und φ , die größten bei ψ und η . Sowohl die kleinen, wie auch die großen Werte der bestimmenden Koeffizienten treten gewöhnlich gleichzeitig beim Koeffizientenpaar ζ, φ einerseits und ψ, η andererseits auf. Bemerkenswert sind die negativen Werte des Koeffizienten ζ_1 beim Tellur und dem Seignetteammoniumsalz, was übrigens der entwickelten Theorie durchaus nicht widerspricht.

Die Koeffizienten μ_{hk} sind größtenteils negativ. Eine Ausnahme bilden nur Pyrit, Natriumchlorat (NaClO_3) und auch teilweise Seignettekalisalz; ferner Zink in den Experimenten von Bridgman und Goens und auch Aragonit. Die absoluten Werte der Koeffizienten μ_{hk} gehen bis 0,75 herauf, wobei in den Tabellen innerhalb von etwa 0,05 alle Werte realisiert werden.

Wir machen endlich auf die Ähnlichkeit und die regelmäßige Reihenfolge der Werte aller Koeffizienten bei Silber, Silber-Gold-Legierungen und Gold aufmerksam, und umgekehrt auf die Mannigfaltigkeit, sozusagen Ungeordnetheit der Koeffizienten bei dem untersuchten Seignettesalze.

Unter normalen Bedingungen (Zimmertemperatur usw.) scheinen nach den Tabellen die untersuchten Kristalle in den meisten Fällen eine Proximalität (Annäherung) zur Orthomorphie oder Hygromorphie zu

Tabelle VI.

		ζ	φ	ψ	η	$\mu^1)$		ζ	φ	ψ	η	μ
Isotropie	Aluminium	0,107	—0,220	0,61	0,68	0,34	Gold	0,053	—0,515	0,66	0,82	0,42
	Eisen	0,167	0,000	0,54	0,56	0,25	Zinn,	0,113	—0,191	0,60	0,66	0,33
	Kobalt	0,113	—0,190	0,60	0,66	0,33	Wismut					
	Nickel	0,147	—0,064	0,56	0,59	0,28	Blei	0,033	—0,667	0,68	0,88	0,45
	Kupfer	0,100	—0,250	0,61	0,69	0,35	Selen	0,033	—0,667	0,68	0,88	0,45
	Cadmium	0,133	—0,111	0,58	0,62	0,30	Spiegelglas	0,193	+ 0,074	0,51	0,51	0,21
	Silber	0,080	—0,351	0,63	0,74	0,38	Ebonit	0,073	—0,389	0,64	0,76	0,39
	Palladium,	0,073	—0,389	0,64	0,76	0,39	Paraffin	0,000	—1,000	0,71	1,00	0,50
	Platin											

1) $\mu = -\mu_{12}$.

Tabelle VII.

	ζ_1	φ_1	ψ_1	η_1	μ_{12}	Proxim.	Deklin.	Retent.		
Kubische Syngonie	Steinsalz (Staßfurt)	0,189	— 0,005	0,567	0,518	— 0,217	Orthom. 1)	Hygrom.	Ambit.	Voigt (1876—88)
	Steinsalz (Sizilien)	0,193	+ 0,007	0,563	0,511	— 0,211	«	—	«	Maresca (1905)
	Natrium- chlorid	0,188	— 0,015	0,576	0,518	— 0,218	«	Hygrom.	«	Bridgman (1929)
	Natrium- bromid	0,142	+ 0,002	0,516	0,602	— 0,288	«	—	«	
	Sylvin	0,300	+ 0,103	0,608	0,369	— 0,050	«	—	«	Voigt (1888)
	Sylvin	0,289	+ 0,087	0,616	0,381	— 0,067	«	—	«	Försterling (1920)
	Kalium- chlorid	0,213	— 0,005	0,606	0,480	— 0,180	«	Hygrom.	«	Bridgman (1929)
	Kalium- bromid	0,235	+ 0,011	0,625	0,450	— 0,148	«	—	«	
	Kalium- jodid	0,241	— 0,002	0,657	0,438	— 0,138	«	Hygrom.	«	
	Flußspat	0,190	— 0,056	0,621	0,516	— 0,215	«	«	«	Voigt (1884—88)
	Pyrit	0,435	+ 0,328	0,368	0,246	+ 0,152	Sklerom.	—	Habit.	Voigt (1888)
	Zink- blende	0,083	— 0,095	0,518	0,733	— 0,376	Hygrom.	Hygrom.	Ambit.	Voigt (1918)
	Alumin.- alaun	0,138	— 0,048	0,541	0,610	— 0,293	Orthom.	«	«	Voigt (1919)
	Chrom- alaun	0,187	+ 0,127	0,428	0,352	— 0 219	Hygrom. Orthom.	—	«	Maresca (1905)
	Natrium- chlorat	0,674	+ 0,444	0,184	0,108	+ 0,511	Sklerom.	—	Habit.	Voigt (1893)
	Diamant	0,109	+ 0,223	0,436	0,678	— 0,336	Hygrom. Orthom.	—	Ambit.	2)
	Alumi- nium	0,090	— 0,246	0,591	0,716	— 0,365	Hygrom.	Hygrom.	«	Goens (1933)
	Eisen	0,085	— 0,070	0,679	0,729	— 0,373	Hygrom. Orthom.	«	«	Goens u. Schmid(1931)
	5% Kup- fer-Alumi- nium-Le- gierung	0,025	— 0,720	0,668	0,907	— 0,463	Hygrom.	«	«	Karnop u. Sachs (1929)
	Kupfer	0,114	— 0,052	0,523	0,660	— 0,328	Orthom.	«	«	Voigt (1883—84)

1) Wir haben in den Spalten der Tabelle diejenigen charakteristischen Gradationen angemerkt, denen sich die Gradation der betreffenden Substanz annähert.

2) Bei der Anwendung der Methode von Försterling (1920—22) haben wir das arithmetische Mittel der von Richard und Adams gefundenen Werte des Koeffizienten der allseitigen Kompression angenommen. Die benutzten Werte der Elastizitätskonstanten des Diamanten sind nur Orientierungswerte.

Tabelle VII (Fortsetzung).

	ζ_1	φ_1	ψ_1	η_1	μ_{12}	Proxim.	Deklin.	Retent.	
Kubische Syngonie	28% Zink-Kupfer-Legierung	0,046	—0,181	0,517	0,837	—0,431	Hygrom.	Hygrom.	Ambit.
	Silber	0,048	—0,282	0,541	0,832	—0,428	“	“	“
	25% (atom.)	0,046	—0,298	0,545	0,837	—0,430	“	“	“
	Gold-Silber-Leg.								
	50% (atom.)	0,045	—0,314	0,546	0,841	—0,433	“	“	“
	Gold-Silber-Leg.								
	75% (atom.)	0,038	—0,390	0,555	0,864	—0,443	“	“	“
	Gold-Silber-Leg.								
	Gold	0,029	—0,488	0,565	0,921	—0,456	“	“	“
	Gold	0,026	—0,540	0,571	0,904	—0,461	“	“	“
	Wolfram	0,142	—0,080	0,567	0,601	—0,286	Orthom.	“	“
	Wolfram	0,144	—0,071	0,563	0,597	—0,283	“	“	“
									Masima u. Sachs (1928)
									Röhl (1933)
									Goens (1929)
									Bridgman (1924—25)
									Wright (1930)

Tabelle VIII.

		ζ_1 ζ_2	φ_1 φ_2	ψ_1 ψ_2	η_1 η_2	μ_{23} μ_{12}	Proxi- malität	Dekli- nation	Reten- tion	
Hexagonale Syngonie	Beryll	0,217 0,163	—0,027 —0,002	0,583 0,558	0,497 0,546	—0,310 —0,188	Orthom.	Hygrom.	Ambit.	Voigt (1886—88)
	Magnesium	0,175 0,154	—0,088 —0,016	0,608 0,540	0,545 0,573	—0,345 —0,214	“	“	“	Goens u. Schmid(1931)
	Magnesium	0,163 0,163	—0,009 —0,126	0,542 0,641	0,561 0,561	—0,255 —0,255	“	“	“	Bridgman (1932)
	Zink	0,277 0,047	+0,071 —0,028	0,388 0,578	0,588 0,597	—0,062 —0,403	Hygrom. Orthom.	—	“	Grüneisen u. Goens (1923—24)
	Zink	0,234 0,062	+0,140 —0,059	0,296 0,614	0,607 0,574	+0,041 —0,451	“	—	—	Bridgman (1924—25)
	Zink	0,221 0,054	+0,186 —0,093	0,212 0,648	0,622 0,561	+0,131 —0,503	“	—	—	Goens (1933)
	Cadmium	0,219 0,033	—0,074 —0,265	0,436 0,663	0,669 0,665	—0,122 —0,445	“	Hygrom.	Ambit.	Grüneisen u. Goens (1923—24)
	Cadmium	0,227 0,044	—0,036 —0,254	0,433 0,669	0,645 0,645	—0,116 —0,427	“	“	“	Bridgman (1924—25)

Tabelle VIII (Fortsetzung).

		ζ_1 ζ_2	φ_1 φ_2	ψ_1 ψ_2	η_1 η_2	μ_{23} μ_{12}	Proxi- malität	Dekli- nation	Reten- tion	
Trigonale Syngonie	Isländ. Spat	0,193 0,089	+ 0,001 — 0,079	0,597 0,596	0,589 0,602	— 0,329 — 0,307	Hygrom. Orthom.	Hygrom.	Ambit.	Voigt (1889—90)
	Turmalin	0,365 0,216	+ 0,085 + 0,210	0,545 0,450	0,309 0,465	— 0,259 — 0,033	«	—	«	Voigt (1890)
	Eisen- glanz (Kragero, Norweg.)	0,299 0,238	+ 0,115 + 0,218	0,524 0,434	0,371 0,435	— 0,231 — 0,053	«	—	«	Voigt (1907)
	Quarz (Berg- kristall)	0,211 0,263	+ 0,259 + 0,283	0,442 0,400	0,453 0,401	— 0,128 — 0,134	«	—	«	Voigt (1886—88)
	Wismut	0,193 0,082	— 0,277 — 0,163	0,730 0,600	0,579 0,668	— 0,520 — 0,223	Hygrom.	Hygrom.	«	Bridgman (1924—25)
	Antimon	0,203 0,090	+ 0,025 + 0,029	0,511 0,540	0,596 0,599	— 0,214 — 0,344	Ortom.	—	«	
	Tellur	0,046 0,214	— —	0,454 0,587	— —	— 0,142 — 0,409	Hygrom. oder Ortom.	—	«	
	Zinn	— 0,164 0,118	— 0,452 — 0,098	0,845 0,577	0,552 0,623	— 0,535 — 0,169	Hygrom.	Hygrom.	«	
Tetragonale Syngonie										

besitzen. Als Beispiel einer Annäherung zu der Plagiomorphie und Skleromorphie dient das Seignettekalisalz. Eine bestimmte Annäherung zur Skleromorphie, dieser ungewöhnlichen und extremen Gradation, finden wir aber nur bei zwei Kristallen: dem Pyrit und dem Natriumchlorat. Dieses letzte Salz zeigt so deutliche Kennzeichen der Skleromorphie, daß von unserem Standpunkt aus kein Grund besteht, die Skleromorphie als hypothetisch aufzufassen. Nicht hypothetisch ist auch die Plagiomorphie als eine Gradation, die ihrem Wesen nach intermediär zwischen der orthomorphen und skleromorphen ist und dabei im Gebiete der stabilen Substanzzustände liegt. Steinsalz, die künstlichen Halogenide von Natrium und Kalium, Beryll, Antimon, Gold und die 50/ige Legierung Kupfer-Aluminium, stellen Beispiele einer hochgradigen Proximalität dar, bei welcher die bestehende Substanzgradation sich sehr wenig von der charakteristischen — gegebenenfalls von der orthomorphen oder hygromorphen — unterscheidet. Wir verzeichnen das Vorhandensein von Fällen mit einer nicht ganz bestimmten Proximalität. Wir bezeichnen sie in der Proximalitätsspalte durch eine doppelte Indikation.

Tabelle IX.

		ζ_1	φ_1	ψ_1	η_1	μ_{23}	Proxi- malität	Dekli- nation	Reten- tion	
		ζ_2	φ_2	ψ_2	η_2	μ_{13}				
		ζ_3	φ_3	ψ_3	η_3	μ_{12}				
Rhomboische Syngonie	Topas	+ 0,191	+ 0,041	+ 0,560	0,517	— 0,348	Orthom.	—	Ambit.	Voigt (1887—88)
		+ 0,133	+ 0,115	+ 0,456	0,573	— 0,208				
		+ 0,175	+ 0,046	+ 0,496	0,557	— 0,180				
	Baryt	+ 0,163	— 0,163	+ 0,675	0,543	— 0,508	Hygrom. Orthom.	Hygrom.	«	
		+ 0,147	+ 0,014	+ 0,485	0,598	— 0,145				
		+ 0,117	— 0,144	+ 0,668	0,601	— 0,177				
	Aragonit	+ 0,301	+ 0,034	+ 0,576	0,356	— 0,317	Orthom.	—	—	Voigt (1907)
		+ 0,218	+ 0,169	+ 0,491	0,481	+ 0,046				
		+ 0,169	+ 0,200	+ 0,451	0,503	— 0,188				
	Seignette- kalisalz	+ 0,245	+ 0,387	+ 0,476	0,398	— 0,205	—	—	—	Mandell (1927)
		+ 0,406	— 0,505	+ 0,872	0,032	— 0,600				
		+ 0,140	+ 0,651	— 0,036	0,455	+ 0,561				
	Seignette- ammonium- salz	— 0,016	— 0,191	+ 0,505	0,779	— 0,187	Hygrom.	Hygrom.	Ambit.	Mandell (1928)
		+ 0,202	— 0,719	+ 0,917	0,581	— 0,752				
		+ 0,086	— 0,154	+ 0,449	0,769	— 0,132				
	Fichten- holz picea nigra	+ 0,173	+ 0,077	+ 0,517	0,358	— 0,092	Hygrom. Orthom.	«	«	Höri(1931) Nach experi- mentellen Er- gebnissen Carington
		+ 0,012	— 0,407	+ 0,913	0,722	— 0,408				
		+ 0,321	+ 0,004	+ 0,609	0,333	— 0,105				

Von Deklinationen kommt hauptsächlich die hygromorphe vor.

Wir konstatieren ferner, daß in den meisten Fällen die Kristalle ambitorientiert sind, d. h. eine dominierende Tendenz haben, ihr Volumen bei einseitiger Dehnung beizubehalten.

Wenn wir die Daten über die Kristalle mit denjenigen der mitangeführten isotropen Substanzen vergleichen, so entdecken wir im allgemeinen eine Analogie zwischen den vorhandenen Gradationen. Unter dem Mikroskop kann man sehen, daß die angeführten isotropen Substanzen polykristallin mit dichter Lagerung (»quasi-isotrop« nach Voigt) sind, worin auch der Grund für die angeführte Ähnlichkeit liegen dürfte.

Man kann jedoch bemerken, daß die Kristalle hauptsächlich Beispiele einer Annäherung zur Orthomorphie, die isotropen Substanzen nicht wenige Beispiele einer Annäherung zur Hygromorphie liefern. Die negativen Koeffizienten φ werden hauptsächlich bei den isotropen Substanzen gefunden.

Die vorgeschlagene Methode der statistischen Untersuchung der Gradationen auf Grund der vorhandenen experimentellen Elastizitätsbestimmungen kann, trotz ihrem wesentlich formellen Charakter, als Mittel zum Erweitern und Präzisieren der Kenntnisse über die Substanzen

dienen. Jedenfalls führt die Beziehung auf die vier charakteristischen Gradationen weiter als die alleinige Angabe über die Erfüllung oder Nichterfüllung der Gleichungen von Cauchy-Poisson (Orthomorphie). Ebenso erscheint auch die Einführung der dimensionslosen Koeffizienten zweckmäßig anstatt der gebräuchlichen, aus benannten Zahlen zusammengestellten Differenzen von Cauchy, die von der Wahl der Maßeinheiten abhängen.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Fortsetzung der früheren Arbeiten des Autors wird das Problem der Charakterisierung der elastischen Eigenschaften einer festen Substanz durch Zahlwerte ausgearbeitet. Die Theorie betrifft hauptsächlich die anisotropen Substanzen. Der Autor führt vier Systeme von dimensionslosen »bestimmenden Koeffizienten« ein, mittels welcher der Begriff der »Gradation« einer Substanz gebildet und vier »charakteristische Gradationen« (hygromorph, orthomorph, plagiomorph und skleromorph) eingeführt werden. Für die reellen Substanzen werden aus der experimentellen Bestimmung ihrer Elastizitätskonstanten ihre Lagen auf der allgemeinen Skala der möglichen Gradationen bestimmt. Unter den charakteristischen Gradationen sind die hygromorphe und skleromorphe die extremen, an der Grenze der Substanzstabilität liegenden Gradationen. Die erstere stellt den Typus einer Substanz von der Verschieblichkeit einer Flüssigkeit dar und die zweite den Typus einer ideal steifen Substanz, welche unbegrenzt der Änderung ihrer Form, gar nicht der Änderung ihres Volumens widersteht. Diese zwei Gradationen sind »Antipoden«. Die orthomorphe Gradation entspricht der »Physik der zentralen Kräfte« und die plagiomorphe dem »System der zentralen Deformationen«. Diese zwei auch paarweise antipoden Gradationen sind keine Grenzgradationen. Die natürliche Reihenfolge der charakteristischen Gradationen ist nämlich die folgende: Hygromorphie, Orthomorphie, Plagiomorphie und Skleromorphie. Eine Substanz kann in einem Zustand höchstens eine der charakteristischen Gradationen besitzen. Auch eine Verallgemeinerung des Poissonschen Koeffizienten μ für anisotrope Substanzen wird eingeführt und zur Klassifikation der Substanzen benutzt. Hiermit wird es möglich, die Substanzgebiete zu unterscheiden, welche die dominierende Tendenz äußern, bei der einseitigen Dehnung ihr Volumen, andererseits ihre Form zu erhalten.

Die Tabellen verarbeiten das bekannte experimentelle Material über die Elastizität der Kristalle und einiger isotroper Substanzen im Sinne einer Beurteilung der Verteilung der reellen Substanzen auf die allgemeine Skala der Gradationen.

Leningrad, 18. Oktober 1934.

Eingegangen am 26. Oktober 1934.

Die Kristallstruktur des Thallofluorids.

von J. A. A. Ketelaar in Leiden.

Von den Verbindungen der Halogenen mit den einwertigen Metallen, war, ausgenommen die Verbindungen des einwertigen Goldes und Indiums, bis jetzt einzig vom Thallofluorid die Kristallstruktur unbekannt. Die Bestimmung der Struktur dieser Verbindung bildet den Gegenstand vorliegender Arbeit, während mit der Untersuchung der erstgenannten Haloide begonnen wurde.

Die Untersuchung von TlF erschien nicht nur wegen der Vervollständigung des Strukturschemas der Verbindungen AB von Interesse, sondern besonders auch darum, weil sich bald herausstellte, daß hier ein neuer Strukturtypus vorliegt.

In der älteren Literatur¹⁾ findet sich die Angabe, nach welcher Thallofluorid aus wässriger Lösung in Form von Oktaedern erhalten wurde. Für das wasserfreie Salz ist diese Angabe zweifellos unrichtig; vielleicht dürfte sich diese auf das kubische Hydrofluorid²⁾, $TlHF_2$ oder auf ein Hydrat beziehen.

Das Thalliumfluorid wurde hergestellt durch Lösen des Karbonats in reiner wässriger Flußsäure und durch Eindampfen dieser Lösung zur Trockenen. Weil sich aus wässriger Lösung neben wasserfreiem Salz leicht auch Hydrate abscheiden, wurde das Salz im Platintiegel geschmolzen und zur Herstellung von einzelnen Kristallen die Schmelze langsam abgekühlt. Aus dem Schmelzkuchen ließen sich dann Kristalle, brauchbar zur Herstellung von Drehaufnahmen, herauspalten. Die erhaltenen Kristalle zeigten meist prismatischen Habitus und vorwiegend eine Spaltbarkeit nach einer Fläche des Prismas; manchmal entstanden teilweise auch blätterige Aggregate. Bei der optischen Untersuchung erwies sich das Thallofluorid als zweiachsig.

Bestimmung des Elementarkörpers und des Kristallsystems.

Indem die Achse des »Spaltprismas« als c -Achse bezeichnet wurde, konnte durch weitere Drehaufnahmen ein monokliner Elementarkörper aufgestellt werden mit folgenden Dimensionen:

$$\begin{aligned} a &= c = 3,77 \text{ \AA} \\ b &= 6,08 \text{ \AA} \end{aligned}$$

1) Büchner, S.-B. Akad. Wiss. Wien [II] 52 (1865) 644; J. prakt. Chem. 96 (1865) 404. Des Cloizeaux (nach: Kuhlmann Compt. rend 58 [1864] 1036) spricht aber von: »prisme rhomboïdal oblique«, was aber in den Handbüchern nicht beachtet wurde. 2) Hassel und Kringstadt, Z. anorg. allg. Chem. 191 (1930) 36.

Die a - und c -Achse schließen einen Winkel $\beta = 86^\circ 40'$ ein, während die b -Achse wie üblich senkrecht zur Fläche der a - und c -Achse, welche auch die Spaltebene bildet, steht.

Weil jedoch die a - und c -Achse gleiche Länge haben, liegt es auf der Hand, zu einer flächenzentrierten rhombischen Elementarzelle überzugehen. Hierbei wird die c -Achse des Prismas zur Diagonale $[4\bar{1}0]$ des rhombischen Elementarkörpers, wenn wir die monokline b -Achse senkrecht zur Spaltfläche mit der rhombischen c -Achse identifizieren. Die Pulverdiagrammen (Tab. I) und Drehdiagrammen um die Achsen $[4\bar{1}0]$ (Tab. II) $[140]$ $[004]$ und $[100]$ mit $Cu K_\alpha$ - und $Cr K_\alpha$ -Strahlung konnten restlos mit diesem rhombischen Elementarkörper indiziert werden. Für eine Abweichung der rhombischen Symmetrie wurde nicht die geringste Andeutung gefunden.

Tabelle I. Pulverdiagramm von TlF . $Cr K_\alpha$ -Strahlung.
Filmradius 2,87 cm.

Abstand in mm gefunden ¹⁾	$10^3 \sin^2 \theta$ gefunden	$10^3 \sin^2 \theta$ berechnet	hkl	Intensität	
				berechnet	beobachtet
20,7	125	127	111	35	ast
21,9	140	141	002	12	st
24,5	172	173	200	12	s
26,1	194	195	020	12	s
34,0	313	314	202	19	ms
35,3	334	336	022	18	ms
37,3	367	368	220	18	ms
39,7	407	410	113	24	st
43,4	472	474	311	24	m
45,4	507	509	222	32	mst
45,9	516	516	131	23	m
48,6	563	565	004	9	ms
56,4	694	694	400	11	s
59,2	737	738	204	25	m
60,5	757	757, 760	313, 024	41 + 27 = 68	ast
61,9	778	780	040	14	s
63,3	799	799	133	48	mst
66,1	836	835	402	36	ms
68,5	866	864	331	63	mst
70,6	890	889	420	50	ms
73,7	921	921	042	61	m
75,1 ²⁾	935	933	224	130	st
77,8 ²⁾	955	953	240	85	m
80,7 ²⁾	974	975	115	195	ast

1) Korrigiert für Stäbchendicke.

2) Mittelwert $\alpha\alpha'$ -Dublett.

Tabelle II. Drehdiagramm von TlF um $[1\bar{1}0]$. CuK_α -Strahlung.
Filmradius 2,87 cm.

Abstand in mm gefunden ¹⁾	10' sin ² θ gefunden	10' sin ² θ berechnet	hkl	Intensität	
				berechnet	beobachtet
Äquator					
14,05	59	58	111	29	st
14,65	65	64	002	22	sst
24,0	166	167	220	15	st
25,65	187	186	113	19	ms
28,65	230	231	222	23	m
30,4	256	256	004	11	m
38,7	389	391	331	12	mst
40,75	426	423	224	15	ms
41,7	443	442	115	11	m
46,1	519	519	333	11	ms
49,35	576	577	006	7,5	ms
54,8	668	668	440	8,5	s
59,0	735	732	442	19	ms
59,7	745	774	226	19	ms
61,7	775	775	335	18	ms
65,4 ²⁾	826	827	117	21	st
74,1 ²⁾	925	924	444	45	st
1. Zone Höhe $l = 1,25$ cm J gefunden $3,85 \text{ \AA}$, berechnet $\frac{1}{2} \times 7,55 \text{ \AA} = 3,775 \text{ \AA}$					
7,7	57	58	111	14	mst
12,6	78	78	200	10	mst
14,0	88	88	020	10	mst
19,5	143	142	202	15	s
20,5	155	152	022	15	s
23,35	185	186	113	9,5	m
25,9	216	214	311	9	m
27,6	237	234	131	8,5	m
34,4	335	334	204	8,5	ms ⁻
35,1	344	342, 344	313, 024	$6,5 + 8,5 = 15$	ms
36,4	364	362	133	6	ms
39,1	405	403	420	4,0	s
40,8	432	434	240	3,7	s
41,4	442	442	115	6	ms
42,9	465	467	422	7	ms
44,9	498	498	242	7	ms
51,2	600	598	315	6	ms ⁻
52,5	619	618	135	6	ms ⁻
54,9	656	655, 659	206, 424	$8 + 8 = 16$	ms ⁺
55,5	665	665	026	8	ms
57,2	690	690	244	8,5	s
58,2	705	704	531	7	ms
60,9	742	744	351	8	ms
67,7 ²⁾	828	827	117	11	ms
68,7 ²⁾	835	832	533	11	ms
72,4 ²⁾	875	872	353	13	ms

1) Horizontalabstand.

2) Mittelwert $\alpha\alpha'$ -Dublett.

Für die Abmessungen des wahren rhombischen Elementarkörpers erhalten wir somit:

$$\begin{aligned} a &= 5,180 \pm 0,005 \text{ \AA} \\ b &= 5,495 \pm 0,005 \text{ \AA} \\ c &= 6,080 \pm 0,005 \text{ \AA} \\ a : b : c &= 0,944 : 1 : 1,107 \end{aligned}$$

Für den Inhalt des obengenannten Elementarkörpers wird berechnet: 173,2 Å³. Die Dichte des Thallofluorids war anscheinend noch nicht bestimmt worden; pyknometrische Bestimmungen mit Brombenzol als Absperflüssigkeit ergaben für geschmolzenes, pulverisiertes Material eine Dichte von 8,23. Mit diesem Wert berechnet sich die Zahl der Moleküle im Elementarkörper zu $Z = 3,88 \cong 4$. Mit $Z = 4$ erhalten wir als röntgenographisch bestimmte Dichte 8,48 oder für das Molvolumen 26,2.

Bestimmung der Kristallstruktur.

Aus den Tab. I und II (auf die Wiedergabe der Drehdiagrammen um andere Richtungen, welche in völliger Übereinstimmung stehen mit den angeführten, sei hier verzichtet) geht hervor, daß ein allseitig flächenzentriertes Gitter vorliegt. Es kommen somit nur die Raumgruppen $C_{2v}^{18,19}$, V^7 und $V_h^{23,24}$, welche die Translationsgruppe Γ_o'' aufweisen, in Frage. Hiervon scheiden C_{2v}^{19} und V_h^{24} aus, weil diese Auslöschung der Basis in zweiter Ordnung verlangen. Es bleibt also nur V_h^{23} mit den Untergruppen V^7 und C_{2v}^{18} .

Die vier Thalliumatome pro Elementarzelle besetzen somit die vierzählige Punktlage¹⁾:

$$4(a): \quad 000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}.$$

Die sonstigen vierzähligen Punktlagen in obengenannten Raumgruppen unterscheiden sich von diesen nur durch eine andere Wahl des Nullpunktes.

Wegen des ungünstigen Verhältnisses des Streuvermögens des Fluor- und Thalliumions ist eine direkte Bestimmung der Anordnung erstgenannter Atome ausgeschlossen. Es läßt sich jedoch angeben, welche Möglichkeiten bestehen, ausgehend von der plausibeln Voraussetzung, daß die Symmetrie des ganzen TlF-Gitters mit derjenigen des Gitters der Thalliumionen identisch ist.

Für die Fluoratome finden wir V_{2h}^{23} nur die Punktlage

$$4(b) \quad \frac{1}{2}00, 0\frac{1}{2}0, 00\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2},$$

1) Wyckoff, The analytical expression of the theory of spacegroups. 2nd Edition, Washington 1930.

welche also eine Translation $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ gegen die Punktlage der Tl -Atome aufweist. In V^7 ist neben obengenannte Translation auch noch möglich eine solche über $\pm\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$, welche zu den Punktlagen 4(c) bzw. 4(d) führt.

In der hemimorphen Raumgruppe C_{2v}^{18} ist außerdem eine Punktlage mit der Translation $0\ 0\ u$ gegen die Punktlage der Tl -Atome möglich. Rein röntgenographisch läßt sich unter diesen drei Fällen eine Entscheidung schwer treffen. Es sei nebenbei noch bemerkt, daß auch die Möglichkeit, daß das Fluorgitter nicht der Translationsgruppe I'' angehören würde, nicht mit Gewißheit auszuschließen ist. Eine Berechnung der Abstände $Tl-F$ ergibt für die Punktlage 4 (b) im Mittel $2,79\text{ \AA}$; für die Punktlagen 4 (c) bzw. 4 (d) in V^7 $2,42\text{ \AA}$, während auf Grund der Radien von Tl^+ und F^- man einen Abstand $1,49 + 1,33 = 2,82\text{ \AA}$ erwarten würde. Die zweite Möglichkeit in V^7 entspricht der Zinkblendestruktur, welche aus Gründen der Raumerfüllung unwahrscheinlich ist; außerdem sollte dann z. B. das auf den $Cr K_\alpha$ -Pulverdiagrammen beobachtete Intensitätsverhältnis $222 > 341$ gerade umgekehrt ausfallen.

Auf Grund dieser Überlegungen ist es als höchstwahrscheinlich zu bezeichnen, daß auch die F -Ionen in TlF eine der vierzähligen Punktlagen der Raumgruppe V_{2h}^{23} einnehmen, da für eine Hemimorphie (C_{2v}^{18}) keine Andeutungen vorhanden sind. Die Anordnung ist also:

$$Tl: 000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$$

$$F: \frac{1}{2}00, 0\frac{1}{2}0, 00\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}.$$

Die in den Tab. I und II angeführten berechneten Intensitäten wurden erhalten mittels der Formel:

$$J \sim \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\cos \theta \sin^2 \theta} \times A \times \gamma \times S^2 \quad \text{bzw.} \quad J \sim \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\cos \theta} \times \gamma' \times S^2.$$

Der Strukturfaktor S hat die einfache Gestalt:

$$\begin{aligned} \text{ungemischte Indizes: } S &= \varphi(Tl) + (-1)^{h+k+l} \cdot \varphi(F^-) \\ \text{gemischte Indizes: } S &= 0. \end{aligned}$$

Dabei wurde der Abfall des Streuvermögens nach den Angaben von James and Brindley¹⁾ für Tl und F^- berücksichtigt. Den Einfluß der Absorption (A) wurde nach Rusterholz²⁾ Rechnung getragen. Bei dem Vergleich der Intensitäten im Drehdiagramm sollte allerdings berücksichtigt werden, daß die Absorption, besonders bei einem so stark absorbierenden Stoff wie TlF , die Intensitäten in Abhängigkeit der Lage der

1) James und Brindley, Z. Kristallogr. 78 (1931) 470.

2) Rusterholz, Z. Physik 63 (1930) 1.

reflektierenden Ebenen zur äußeren Begrenzung beträchtlich beeinflussen kann. j ist der Flächenhäufigkeitsfaktor. Der Temperaturfaktor wurde nicht berücksichtigt.

Wie aus den Tab. I und II hervorgeht, ist die Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Intensitäten, besonders im Pulverdiagramm, wo die Absorption weniger stört, vorzüglich. Nur die Intensitäten der Basisreflexionen und von Reflexionen an Ebenen, welche nur einen geringen Winkel mit der Basis bilden, werden zu stark beobachtet, was dadurch verursacht wird, daß diese Flächen im Pulver wegen der leichten Spaltbarkeit nach der Basis vorherrschen.

Diskussion der Struktur.

In Fig. 1 ist die oben abgeleitete Struktur des Thallofluorids schematisch dargestellt. Diese Struktur stellt einen neuen Strukturtypus *AB* dar; doch läßt sich dieser, wie aus der Figur hervorgeht, als eine rhombisch deformierte Steinsalzstruktur auffassen. Während die *a*- und *b*-Achse ungefähr von derselben Länge sind, ist die *c*-Achse bedeutend größer. Die Anordnung innerhalb der Fläche 001 entspricht also am angenähertsten der kubischen Steinsalzstruktur.

Jedes *Tl*-Ion ist von 6 *F*-Ionen in unregelmäßiger Weise umgeben, und zwar in den Abständen:

Tl-F: 2 *F* auf 2,59 Å

2 *F* auf 2,75 Å und
senkrecht zu 001;

2 *F* auf 3,04 Å.

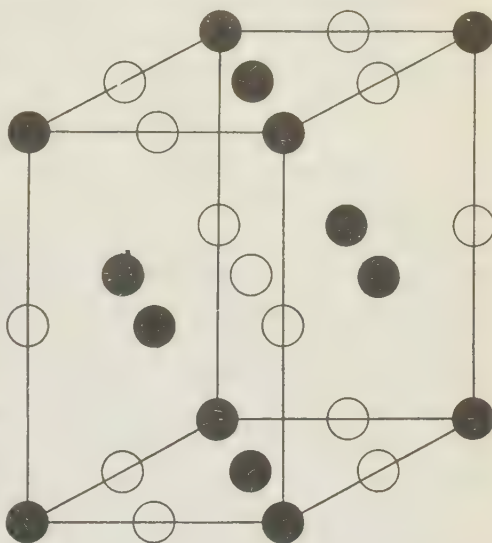


Fig. 1. Schematische Darstellung der Struktur von *TlF*.

Für die Summe der Ionenradien wird $1,49 + 1,33 = 2,82$ Å berechnet; dieser Wert wird also für die zwei nächsten Nachbarn beträchtlich unterschritten, worauf unten noch näher eingegangen wird.

Für die 12 *Tl*-Ionen, welche jedes *Tl*-Ion umgeben, und ebenso für die *F*-Ionen um ein *F*-Ion, werden die Abstände berechnet:

Tl — *Tl* bzw. *F* — *F*: 3,70 Å innerhalb einer Fläche 001,
4,00 Å 4,09 Å.

Innerhalb einer Fläche 001 liegt also eine relativ dichte, angenähert regelmäßige Anordnung der Tl und F -Ionen vor. Senkrecht zur Fläche 001 sind die Abstände beträchtlich größer; der Abstand $Tl - F$ erscheint im Mittel 15% vergrößert. Die beobachtete Spaltbarkeit nach der Ebene 001 läßt sich auf dieser Weise leicht aus der Kristallstruktur erklären.

Es erhebt sich die Frage, wie sich das Auftreten dieser rhombisch deformierten Steinsalzstruktur bei dem Thallofluorid auf Grund der Atomeigenschaften erklären läßt.

Auf Grund des Radienverhältnisses $r_{Tl}/r_F = 1,12$ würde man eine Steinsalzstruktur, wie diese RbF (1,12) und CsF (1,24) aufweisen, erwarten. Zur Erklärung der Deformation der Struktur ist es notwendig, die große Polarisierbarkeit des Thalliumions und andererseits die polarisierende Wirkung des kleinen Fluorions in Betracht zu ziehen.

Die große Polarisierbarkeit von Tl^+ geht aus den refraktometrischen Daten hervor. Nach den Angaben von Heydweiller¹⁾ beträgt die Molrefraktion R_0 für eine Frequenz $\nu = 0$:

	Radius	R_0	$10^{24} \alpha$
<i>Rb</i>	1,49 Å	4,10	1,61 cm ³
<i>Cs</i>	1,65 Å	6,71	2,64 cm ³
<i>Tl</i>	1,49 Å	9,73	3,84 cm ³

Daraus läßt sich die Polarisierbarkeit $\alpha = (3/4rN) R_0$ berechnen. Die Polarisierbarkeit des Thalliumions übertrifft demnach sogar die des größeren Caesiumions und muß daher bei der Deutung der Kristallstruktur als wesentlich in Betracht gezogen werden, besonders wenn daneben ein relativ kleines Anion vorliegt wie bei TlF .

Aus diesen Zahlen geht fernerhin hervor, daß ebenso, wie man gezwungen ist, den Ionen ohne Edelgaskonfiguration eine relativ zu ihrem Radius vergrößerte polarisierende Wirkung zuzuschreiben (Ag^+ -Ion), für diese also auch eine erhöhte Polarisierbarkeit besteht.

Die Erklärung der Eigentümlichkeiten der TlF -Struktur wird in der Betrachtung des Polarisationszustandes eines Thalliumions gefunden. Die vier nächsten F^- -Ionen werden einen Multipol induzieren, derart, daß in der gemeinschaftlichen Ebene 001 ein Überschuß an positiver, an den Polen dagegen ein Überschuß an negativer Ladung entstehen wird. Es ist nun leicht einzusehen, daß der Gleichgewichtsabstand senkrecht zu 001, auf welcher sich die beiden F^- -Ionen in dieser Richtung dem Thalliumion nähern werden, gegenüber dem Fall geringer Polarisierung des positiven Ions größer sein wird. Dieser Sachverhalt entspricht ge-

1) Heydweiller, Physik. Z. 26 (1925) 526.

rade der beobachteten Struktur des TlF . Würde die Polarisierbarkeit des Kations noch größer sein, so würde die Möglichkeit entstehen, daß der induzierte Multipol die ursprüngliche Ladung übertrifft und daß sich dann statt eines negativen Ions ein positives Ion dem betrachteten Kation nähern würde, was einem (Anti-)Schichtengitter entspräche. Die TlF -Struktur ist also als eine Zwischenstufe im Übergang eines Koordinationsgitters zu einem Schichtengitter, mit dem es die leichte Spaltbarkeit nach der Basis gemein hat, aufzufassen. Auf gleiche Weise läßt sich einsehen, daß auch der in geringerem Grade unregelmäßigen Anordnung der F -Atome um das Thalliumion innerhalb der Ebene 001 eine kleinere potentielle Energie entspricht als der regelmäßigen Steinsalzstruktur.

Daß in der Kristallstruktur des TlF der Polarisierung des Tl^+ -Ions eine ausschlaggebende Bedeutung zukommt, läßt sich noch aus den beobachteten Ionenabständen ableiten. Dem Umstand, daß der kürzeste Abstand $Tl - F$ ($2,59 \text{ \AA}$) bedeutend geringer ist als die Summe der Ionenradien ($2,82 \text{ \AA}$), entspricht ganz die bekannte Tatsache des Unterschreitens der Ionenradiensumme bei leicht polarisierbarem Anion und stark polarisierendem Kation wie es z. B. auch bei den Silberhaloiden gefunden wird.

Auch eine Betrachtung der Abstufung der Siedepunkte der Thalliumhaloide in Vergleich mit den Rubidium- und Caesium-Verbindungen zeigt den Einfluß der hohen Polarisierbarkeit des Tl^+ -Ions. Wie aus Fig. 2 hervorgeht, sinkt der Siedepunkt mit steigender Atomnummer des Halogens bei den Rubidiumverbindungen, wie dies auch bei den leichteren Alkalimetallen der Fall ist. Nach den Ausführungen von Van Arkel und De Boer¹⁾ liegt diesem Sinken der Siedepunkte die zunehmende Polarisierbarkeit des Halogenions mit steigender Atomnummer zugrunde. In der Reihe der Thalliumhaloide begegnen wir aber gerade dem umgekehrten Verhalten: die Fluorverbindung hat den tiefsten Siede-

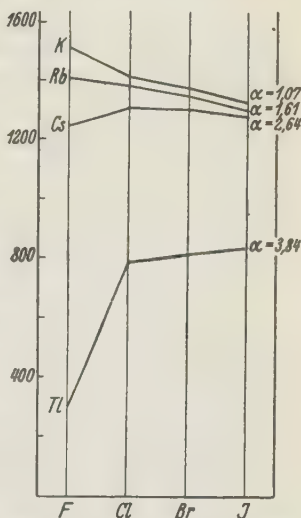


Fig. 2. Siedepunkte der K-, Rb-, Cs- und Tl -Haloide²⁾.

1) van Arkel und de Boer, Chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung, Leipzig 1931, S. 139.

2) v. Wartenberg und Schulz, Z. Elektrochem. 27 (1921) 568; v. Wartenberg und Bosse, Ibid. 28 (1922) 384. Die Polarisierbarkeit wurde berechnet aus den refraktometrischen Daten von Heydweiller, loc. cit.

punkt. Dies wird dadurch erklärt, daß bei Thallium die Polarisierbarkeit des Kations überwiegt und der Anstieg des Siedepunktes mit steigender Atomnummer des Anions zustande kommt durch die in dieser Richtung abnehmende polarisierende Wirkung des negativen Ions, welche die gleichzeitige Zunahme der Polarisierbarkeit dieser letztern völlig überdeckt, gegenüber der großen Polarisierbarkeit des Tl^+ -Ions. Wie von den genannten Autoren schon hervorgehoben wurde, ist die Erhöhung des Siedepunktes bei dem Übergang von CsF nach $CsCl$ in oben erwähneter Weise zu deuten als Folge der Polarisierbarkeit des Kations, welche hier jedoch nur in Verbindung mit dem kleinen Fluorion einen überwiegenden Einfluß hat. In Übereinstimmung mit dem Wert der Polarisierbarkeit nehmen die Caesiumverbindungen also eine Mittelstellung zwischen den »normalen« Rubidium- und den »abnormalen« Thalliumhaloiden ein.

Das Auftreten der deformierten Steinsalzstruktur, welche einen Übergang zum Schichtengitter darstellt, findet also seinen Grund in der großen Polarisierbarkeit des Tl^+ -Ions, welche sich auch in den physikalischen Eigenschaften des TlF äußert.

Zusammenfassung.

Thallofluorid kristallisiert rhombisch in der Raumgruppe V_{2h}^{23} mit einer allseitig flächenzentrierten Struktur.

Elementarzelle:

$$a = 5,180 \pm 0,005 \text{ \AA}, \quad b = 5,495 \pm 0,005 \text{ \AA}, \quad c = 6,080 \pm 0,005 \text{ \AA}.$$

$$a : b : c = 0,944 : 1 : 1,107.$$

Zahl der Moleküle $Z = 4$, röntgenographisch bestimmte Dichte $d = 8,48$, Molvolumen 26,2. Gute Spaltbarkeit nach 001.

$$Tl: 000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \quad F: \frac{1}{2}00, 0\frac{1}{2}0, 00\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}.$$

Die beobachteten und die für diese Anordnung berechneten Intensitäten stehen in vorzüglicher Übereinstimmung.

Dieser Strukturtypus ist als eine deformierte Steinsalzstruktur aufzufassen. Es wird gezeigt, daß dieser neue Strukturtypus, welcher einen Übergang zum Schichtengitter bildet, stabil sein wird, wenn ein leicht polarisierbares Kation sich mit sechs auf sich polarisierend wirkenden Anionen zu umgeben sucht. Es ist deswegen verständlich, daß diese Struktur gerade bei TlF , wo das leicht zu polarisierende Tl^+ -Ion neben dem kleinen F -Ion vorkommt, auftritt.

Die hohe Polarisierbarkeit des Tl^+ -Ions, wie sie sich aus der Molrefraktion berechnen läßt, äußert sich, wie diskutiert wird, auch in der abnormalen Reihenfolge der Siedepunkte der Thalliumhaloide, mit dem Fluorid als tiefst siedender Verbindung.

Leiden, Juli 1935. Laboratorium für Anorgan. Chemie der Universität.
Eingegangen den 11. Juli 1935.

Schleifhärtenversuche am Dolomit.

Von H. Tertsch in Wien.

In einer früheren Mitteilung (vgl. diese Zeitschr. (A) 89 (1934) 544) wurde eine Methode beschrieben, die Rosiwalschen Schleifhärtenversuche für die Untersuchung bestimmter Schleifrichtungen abzuändern und gleichzeitig möglichst exakt auszugestalten. Es sei daran erinnert, daß mit Hilfe eines a. a. O. beschriebenen Apparates bei Einhaltung bestimmter, an einem Teilkreis einstellbarer Richtungen das Schleifstück unter dem gleichmäßigen Druck von $\frac{1}{2}$ kg gegen eine rotierende Stahlscheibe gepreßt und unter Zufuhr einer bestimmten Menge von sog. Seesand einheitlicher Korngröße abgeschliffen wird. Die unter den gleichen Bedingungen in verschiedenen Richtungen erzielten Gewichtsverluste geben ein Maß für die allfälligen Härteunterschiede in diesen Richtungen. Nach Rosiwal sind allerdings die Volumverluste zur Härte in verkehrtem Verhältnis. Da diese aber bei dem gleichen Mineral den Gewichtsverlusten gerade proportional sind, ist Umrechnung auf die Volumgrößen nicht nötig, und die »relative Härte« kann einfach als reziprok zu den Gewichtsverlusten berechnet werden. Die notwendige Bezugnahme auf die Größe der Schleiffläche erfolgte in der Weise, daß innerhalb gewisser, noch zu besprechender Grenzen die Gewichtsverluste der gleichen Richtung unter sonst gleichen Bedingungen der Flächengröße einfach proportional angenommen wurden. Die »reduzierten Gewichtsverluste« bedeuten sonach die Schleifverluste bezogen auf 1 cm^2 Schleiffläche. Im übrigen sei bezüglich der Einzelheiten auf die eingangs erwähnte Veröffentlichung verwiesen.

Die Erfahrungen am Kalkspat (vgl. a. a. O.) zeigten, daß für Versuche zwecks Feststellung einer allfälligen Schleifhärtenanisotropie sehr bedeutende Materialmengen benötigt werden. Leider reichte das seinerzeitige Kalkspatmaterial kaum aus, die Härteunterschiede in der Spaltfläche festzulegen, eine Ausdehnung der Untersuchungen auf andere Flächen war ganz ausgeschlossen. Da die fast nie fehlenden Druckzwillinge bei dem Kalkspat kaum hoffen ließen, von anderen Fundorten ohne allzu hohe Kosten ausreichendes, einwandfreies Material zu erhalten, lag der Gedanke nahe, den nahverwandten Dolomit, der nur selten durch Druckzwillinge gestört ist, in der gleichen Art, aber mit umfangreicherem Material zu untersuchen. Die große Ähnlichkeit zwischen Dolomit und Kalkspat ließ auch auf gewisse Analogien hoffen, aus denen die bisherigen Erfahrungen am Kalkspat ergänzt werden könnten.

Aus diesen Gründen wurden entsprechende Versuche am Dolomit vom Eichberg am Semmering vorgenommen, den ich in ausreichenden Mengen durch das Mineralienkontor Berger in Mödling erhielt. Für die Durchführung der Versuche, die sich unter den gleichen Bedingungen wie beim Kalkspat vollzogen, stellte mir wieder Herr Prof. A. Himmelbauer die Mittel und Apparate seines Institutes zur Verfügung, wofür ich auch an dieser Stelle wärmsten danken möchte.

Der Dolomit vom Magnesitbau am Eichberg ist grobspätig, undurchsichtig weiß und fast völlig frei von fremden Mineralien. Die ausgezeichnete Spaltbarkeit ist gegenüber dem Kalkspat doch etwas weniger gut, was hinsichtlich der Gefahr des Ausbrechens und Ausreißens während des Schleifens nur vorteilhaft ist. Nur an wenigen Stellen waren kleine Talknester, denen man leicht ausweichen konnte. Viel unangenehmer war dagegen das gelegentliche Auftreten kleiner, zarter Quarzschmitzen, die sich in feinen Rissen eingelagert hatten. Diese Durchwachsung störte die Schleifversuche in außerordentlicher Weise. Da häufig diese Schmitzen erst während des Anschleifens bloßgelegt wurden, war es trotz sorgfältiger Auswahl des Materiales nicht immer möglich, ganz quarzfreie Stücke auszulesen, wodurch manche Versuchsreihe unbrauchbar wurde.

Um halbwegs verlässliche Ergebnisse zu erzielen, wurden in jeder Richtung rund 20 Schleifversuche unternommen und daraus unter Ausscheidung von 2—3 der größten und ebensoviel der kleinsten Messungswerte ein Mittelwert der Gewichtsverluste errechnet. Natürlich konnte der Mittelwert nur aus den für 1 cm^2 Schleiffläche berechneten reduzierten Gewichtsverlusten gewonnen werden. Die Fehlergrenzen waren hier, ähnlich wie beim Kalkspat, selten mehr als $\pm 5\text{ v. H.}$

Die Härteanisotropie der Spaltfläche. Die völlige Gleichheit in der Arbeitsweise ließ eine weitgehende Analogie der Ergebnisse bei Kalkspat und Dolomit erwarten. Die im folgenden angegebenen Versuchsergebnisse sind darum desto überraschender, denn sie geben ein vom Kalkspat gänzlich abweichendes Verhalten. In der folgenden Tab. I sei wieder, wie beim Kalkspat, die kurze Diagonale der Rhomboëderfläche als »N—S-Richtung« gewählt, wobei N der Polecke zugeordnet ist¹⁾.

1) Es mag an dieser Stelle daran erinnert werden, daß infolge der Verwendung einer rotierenden Schleifscheibe und der dadurch bedingten, bogenförmigen Schleifspuren genau genommen nicht eine einzelne Richtung, sondern für jeden Einzelversuch immer ein ganzer Richtungsfächer, ein Sektor von ungefähr 15° Öffnungswinkel geprüft wird.

Tabelle I.

Richtung	N	NO	O	SO	S	SW	W	NW
Reduzierter Gewichts-								
verlust	1'074	0'988	0'808	0'914	1'392	1'358	0'720	0'791
Relative Härte . . .	0'931	1'012	1'238	1'094	0'719	0'736	1'389	1'266

Diese Zahlenreihe und mehr noch die beigegebene Fig. 1 stehen nun im auffallendsten Gegensatz zu den bekannten Härteunterschieden in der Spaltfläche des Kalkspates.

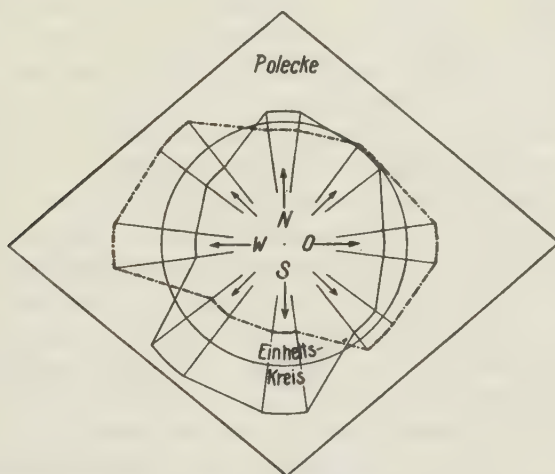


Fig. 1. Härteverteilung in der Spaltfläche des Dolomites:

- Kurve der »reduzierten Gewichtsverluste«.
 - - - - - Kurve der »relativen Härte«.

Die erste Merkwürdigkeit ist, daß die Härteunterschiede in den Richtungen zur Polecke (N) und von ihr (S) gegenüber dem Kalkspat genau verkehrt liegen. Während der Kalkspat in der Spaltfläche in der Richtung von der Polecke am härtesten erscheint, zeigt sich der Dolomit in dieser Richtung am weichsten. Der Unterschied ist so seltsam, daß zur Sicherstellung der Tatsache mehrere Messungsreihen in beiden Richtungen vorgenommen wurden, die übereinstimmend innerhalb der Fehlergrenzen zum gleichen Ergebnis führten. Nie zeigte sich die für Kalkspat gültige Umkehrung. Allerdings ist bei dem Dolomit der Unterschied der Härte in Richtung und Gegenrichtung der kurzen Rhomboëderdiagonale überhaupt nicht so scharf ausgeprägt wie beim Kalkspat und ist darum wohl bisher der Beobachtung entgangen. Immer-

hin lassen sich auch schon durch Hand-Ritzversuche diese Verschiedenheiten und die Gegensätzlichkeit zum Kalkspat deutlich machen.

Jedenfalls muß damit die so verlockend einfache und wahrscheinlich klingende »Erklärung« der Härteanisotropie in der kurzen Rhomboëderdiagonale, die sich ausschließlich auf die Lage der Spaltflächen stützt und schon von Huyghens gegeben worden war, endgültig fallen. Das Ritzhärten- und damit auch das Schleifhärtenproblem ist viel verwickelter, als man bisher anzunehmen sich für berechtigt hielt.

Die zweite Merkwürdigkeit war der völlige Mangel an Symmetrie in dem Verhalten der 8 durchgemessenen Richtungen (bzw. Sektoren). Diese Abweichung gegenüber dem Kalkspat ist so groß, daß auch hier noch besondere Kontrollmessungsreihen durchgeführt wurden. Während die Werte für O und W trotz unleugbarer Verschiedenheiten in grober Annäherung immer noch als symmetrisch angesehen werden könnten, ist das bei Vergleich von NO und NW, vor allem aber von SO und SW ganz ausgeschlossen. Die umfangreichen Kontrollmessungen bestätigten aber immer wieder die dargestellten Verhältnisse.

Unwillkürlich wird man bei dem Anblick der Härtekurve des Dolomites im Vergleich zu jener des Kalkspates an die gleichartigen Symmetrieunterschiede in den Ätzfiguren beider Minerale auf der Rhomboëderfläche erinnert. In der Tat unterscheidet sich auch die Formsymmetrie der Kristalle von Kalkspat und Dolomit in der gleichen Weise, da ja dem Dolomit nur ein Symmetriezentrum und eine dreizählige Deckachse eigen sind. Der Mangel an Symmetrieebenen kommt in der Härtekurve des Dolomites deutlich zum Ausdruck.

Die Härteanisotropie der Basisfläche. Zum Vergleich mit den überraschenden Erfahrungen an der Spaltfläche war es doppelt wichtig, auch andere Flächenlagen unter den gleichen Bedingungen zu untersuchen. Als besonders aufschlußversprechend schien hierfür die Basisfläche, die allerdings immer erst angeschliffen werden mußte. Hierbei erübrigten sich genauere goniometrische Messungen, da die an einer Polecke angeschliffene Fläche bei richtiger kristallographischer Lage immer als gleichseitiges Dreieck aufscheinen muß, eine Gestalt, die sich ohne besondere Vorrichtungen überaus leicht überprüfen läßt.

Im Gegensatz zu den Versuchen an der Spaltfläche, die während des Abschleifens ihre Größe nicht ändert, da immer gut parallelepipedische Spaltstücke verschliffen wurden, verändert sich die Basisfläche bei jedem Abschleiff sehr bedeutend und verlangt darum eine besondere Behandlung. Theoretisch und praktisch einwandfrei wäre es gewesen, aus den Spaltstücken Prismen senkrecht zur Basis zu schneiden, um

während des Abschleifens immer gleiche Flächen zu gewinnen. Da der unvermeidliche Abfall durch die sorgfältige Auslese und während der Arbeit aber trotz der nach mehreren Kilogrammen messenden Materialmenge zu besonderer Sparsamkeit nötigte, wurde ein anderer Weg versucht.

Zunächst wurde zum Zwecke des sicheren Aufkittens auf dem Schleifstempel eine Basisfläche angeschliffen und immer eine Kante dieser Fläche gegen eine Spaltfläche den im Stempel eingravierten Linien (vgl. a. a. O.) parallel gestellt. So war, abgesehen von der zureichenden Befestigung, auch die Möglichkeit gewonnen, von einer gegebenen Richtung aus alle anderen Richtungen in der Basisfläche am Teilkreis einzustellen und durchzuprüfen. Der erwarteten Symmetrie entsprechend (Austritt einer dreizähligen Deckachse in der Basis) wurden hier 12 Schleifrichtungen (Sektoren) untersucht.

Gemäß der Annahme, daß die Gewichtsverluste unter sonst gleichen Bedingungen der Flächengröße gerade proportional sind, wurde zunächst die weitere Annahme gemacht, daß die reduzierten Gewichtsverluste mit dem arithmetischen Mittel aus den Flächengrößen zum Beginn und am Ende des einzelnen Schleifversuches zu bestimmen seien. Hierbei stellten sich aber bald sehr unangenehme Unsicherheiten ein. Bei dem Anschleifen der Polecke waren die Schleifverluste unverhältnismäßig hoch. Es scheint, als ob bei ganz kleinen Schleifflächen die in dünnem Strahl zugeführte Schleifmasse sich viel wirksamer erweise und auch das Ausreißen von Flächenteilen leichter erfolge als bei den bis dahin verwendeten Flächengrößen von etwa 3—6 cm². Jedenfalls ließ sich für den Fall, daß die Ausgangsfläche gleich Null ist (Anschleifen der Polecke) die eben angeführte Annahme der Verwendbarkeit des arithmetischen Mittels der Flächengrößen nicht aufrecht halten. Bewegten sich aber nach genügend weit getriebenem Anschliff die Flächengrößen in den Ausmaßen einiger weniger cm², so verliefen die Versuche mit jener Gleichartigkeit und innerhalb jener Fehlergrenzen, die von den Versuchen an den Spaltparallelipeden bekannt waren.

Eine weitere sehr störende Fehlerquelle ergab sich aus folgendem. Um möglichst viele Versuche an dem gleichen Spaltstück ausführen zu können, wurden diese anfänglich recht groß gehalten, so daß beim Anschleifen bis ungefähr in die Mitte des Spaltrhomboëders sich Flächengrößen vom 8—10 cm², ja sogar darüber ergaben. Nach Durchführung zahlreicher derartiger Versuche ergab sich aus dem Überblick über die erhaltenen Werte, daß die reduzierten Abschliffmengen regelmäßig beträchtlich abnahmen, wenn die Flächengröße besonders zunahm —

und umgekehrt. Die Erfahrung lehrte, daß die Werte ganz unerwartete Tiefstände erreichten, wenn die Flächengröße wesentlich über 6—7 cm² hinausging. Die Erklärung für diese Erscheinung ist leicht gegeben. Da immer die gleiche Schleifsandmenge zufließt, kann diese sich bei einer besonders großen Fläche nur sehr schütter und nicht mehr gleichmäßig über die ganze Fläche verteilen und wird daher weniger wirksam sein. Die große Zahl von Versuchsreihen, die ausschließlich zu dem Zweck vorgenommen wurden, diese Verhältnisse zu klären und eine verlässliche Messungsgrundlage zu gewinnen, führte zu dem Ergebnis, daß die gewählte Versuchsanordnung nur innerhalb der recht engen Grenzen von etwa 3—6 cm² die zugrunde gelegte Annahme einer Proportionalität zwischen Flächengröße und Gewichtsverlust rechtfertigt, dagegen bei anderen Flächengrößen, seien sie nun kleiner oder größer, versagt. Es wurden darum nur verhältnismäßig kleine Spaltstücke, an denen zuerst eine Basisfläche von rund 3 cm² angeschliffen worden war, durchgemessen.

In der folgenden Zahlenreihe (Tab. II) sind wieder die Versuchsergebnisse angeführt und in der Fig. 2 graphisch dargestellt. Als Ausgangsrichtung (0°) gilt die Richtung der Kante zwischen Basis und Spaltfläche (vgl. S. 43).

Tabelle II.

Richtung	Reduz. Gew.-Verlust in Gramm für 1 cm ² Flächenmittel	Relative Härte
0°	1'082	0'924
30	1'271	0'787
60	0'975	1'025
90	0'999	1'001
120	1'033	0'969
150	1'176	0'851
180	1'015	0'985
210	1'063	0'941
240	0'999	1'001
270	1'215	0'823
300	0'971	1'030
330	0'949	1'055

In der Fig. 2 ist eine deutliche Dreilappigkeit zu erkennen. Die jeweils um 120° voneinander abstehenden Messungswerte zeigen auffallende Ähnlichkeit. Zieht man je 3 solcher um 120° verwendeter Werte zu einem Mittelwert zusammen, so ergibt sich:

Tabelle III.

Richtung	Reduz. Gew.-Verlust	Relative Härte
(0,120,240)	1'038	0'963
(30,150,270)	1'221	0'818
(60,180,300)	0'987	1'012
(90,210,330)	1'003	0'996

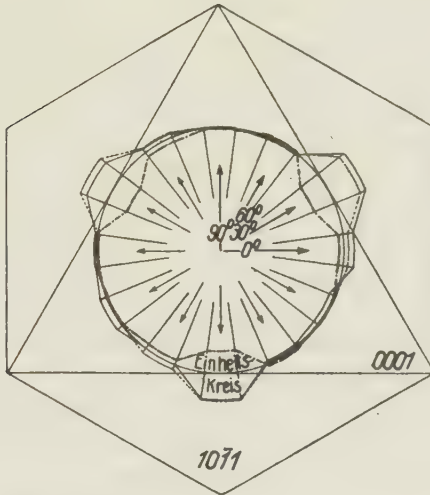


Fig. 2. Härteverteilung in der Basisfläche des Dolomites:

- Kurve der »reduzierten Gewichts-Verluste« aus Tab. II.
 - - - - - Kurve der mittleren »reduzierten Gewichts-Verluste« aus Tab. II.
 — — — — Kurve der mittleren »relativen Härte« aus Tab. III.

Im allgemeinen sind die Werte nicht allzudeutlich voneinander verschieden. Ausgenommen ist nur jener Wert, der die Härte senkrecht gegen die Rhomboëderkante angibt (30°). Allerdings muß zugegeben werden, daß gerade in dieser Richtung die 3 Werte am wenigsten schön übereinstimmen, sie weichen von dem Mittelwert um rund ± 5 v. H. ab. Jedenfalls stehen sie aber in scharfem Gegensatz zu den übrigen Werten.

Bezüglich der Härte parallel der Kombinationskante zwischen Basis und Spaltfläche spricht sich kein deutlicher Unterschied in Richtung und Gegenrichtung aus. Die errechneten Mittelwerte (vgl. Tab. III, 1. und 3. Zeile) zeigen zwar eine bemerkenswerte Verschiedenheit, doch ist der Unterschied geringer als jener, der zwischen den drei jeweils zu einem Mittelwert vereinigten Messungszahlen liegt. Immerhin wurde von einer weiteren Zusammenziehung dieser Zahlen zu einem neuen Mittelwert Abstand genommen, da das völlig asymmetrische Verhalten

der Spaltfläche keine Berechtigung bot, für die Basis ein dreifach-symmetrisches Verhalten anzunehmen.

Die Richtung des größten Schleifverlustes (senkrecht gegen die Kante des Spaltrhomboëders) ist jene, wo die Basis mit der Ebenenserie der Spaltfläche den stumpfen Winkel bildet, bzw. eine Richtung, die sozusagen über die Spaltfläche von der Polecke weg führt. Diese Richtung zeigt auch in der Rhomboëderfläche den größten Schleifverlust (S-Richtung!). In dieser Beziehung stimmen also die Versuchsergebnisse an beiden Flächen gut überein. Praktisch erscheint es so, als würde bei Annäherung an die Spaltfläche das Losreißen von Teilchen wesentlich erleichtert.

Die Gegenrichtung, die auch so aufgefaßt werden kann, daß sie in den Winkel zwischen die beiden anderen Spaltspuren hinein führt, erweist sich dagegen nicht auffällig, aber doch unzweideutig als härter. Jedenfalls sprechen auch hier die Erfahrungen dafür, daß das Härteverhältnis in der kurzen Diagonale der Spaltfläche des Dolomites verkehrt zu jenem des Kalkspates ist.

Ein Versuch, die »Flächenhärten«, d. h. das Mittel aller für eine Fläche gewonnenen Härtezahlen, beider Flächen zu vergleichen, ist leider nicht angängig, da das aus 8 Zahlen gewonnene Mittel mit jenem aus 12 Zahlen errechneten nicht einfach vergleichbar ist. Ein Überblick über die mitgeteilten Werte läßt aber erkennen, daß ein sehr deutlicher Unterschied in der Härte der Spalt- und der Basisfläche kaum zu erwarten ist. Auch hierin weicht der Dolomit sehr wesentlich von den durch Rosiwal ermittelten Verhältnissen am Kalkspat ab, bei dem die Spaltfläche sich deutlich als die weichste aller Flächen erwies.

Theoretische und praktische Folgerungen. Vor allem haben die möglichst sorgfältig durchgeführten Versuche am Dolomit den Nachweis erbracht, daß zwar bestimmt ein Zusammenhang zwischen Spaltlage und Härteanisotropie besteht, daß aber die einfach mechanische Deutung, wie sie seit Huyghens dafür gegeben wurde, sicherlich nicht ausreicht. Es hätte sich sonst die Härteanisotropie des Dolomites, der in der Spaltung mit dem Kalkspat sowohl hinsichtlich der Lage der Spaltflächen, wie auch im Spaltergebnis gleichartig ist, jener des Kalkspates analog erweisen müssen. Wenn aber einerseits eine so einfache Beziehung nicht zutrifft, andererseits aber doch auch wieder die Richtungen parallel und senkrecht zu den Spaltspuren sich irgendwie im Härteverlauf kenntlich machen, kann nur geschlossen werden, daß außer der Spaltfestigkeit auch noch eine andere Kohäsionskraft als wirksam in Frage kommt.

Der Ritz- und damit auch der Schleifvorgang muß ein sehr ver-

wickelter Vorgang sein. Beim Ritzen einer Kristallfläche sind mindestens zwei Erscheinungen miteinander gekoppelt. Einerseits handelt es sich um ein Eindringen des ritzenden Körpers (Spitze, Schleifkorn) in die Kristallfläche, also um einen Vorgang, der im wesentlichen die Kräfte senkrecht zu der untersuchten Fläche beansprucht, anderseits verlangt das Ritzen, dem ja eine bestimmte Richtung zukommt, eine seitliche Verschiebungsmöglichkeit von Teilchen in dem Sinne, daß Teile der parallel zur untersuchten Fläche liegenden Gitterebenen, gegeneinander, bzw. gegen die darunter liegenden Parallelebenen verschoben werden. Im Ritzvorgang sind also deutlich zweierlei Arten von Festigkeitsbeanspruchung vereinigt, wobei die zweite Beanspruchung, die Parallelverschiebung von Gitterebenteilen in diesen Ebenen, der bisnun an Kristallen kaum jemals eingehender geprüften Scherfestigkeit entspricht.

Es leuchtet ein, daß das Zusammenwirken beider Arten der Beanspruchung (senkrecht und parallel zur geprüften Kristallfläche) dort am auffälligsten sein wird, wo eine besonders leichte Trennungsmöglichkeit von Gitterebenen, wo also eine ausgesprochene Spaltbarkeit vorliegt. Derartige Richtungen müssen bei jeder Art der Kohäsionsprüfung durch besondere Werte (Extremwerte, die ebensogut einem Maximum wie einem Minimum entsprechen können!) sichtbar werden.

Insofern ist die unleugbare Bezugnahme aller Ritzhärtenversuche und damit auch der Versuche über Schleifhärtenanisotropie zu den Spaltlagen einleuchtend und selbstverständlich. Der Mangel in der bisherigen Betrachtungsweise lag nur darin, daß diese Beziehung als die einzige für die Härte maßgebende angesehen wurde.

Berücksichtigt man, daß eine Änderung der Zusammensetzung zwar zu analogem, aber nicht gleichem Gitterbau führt, so ist es nicht schwer sich vorzustellen, daß bei gleichartigem Gitterbau die senkrecht zu einer ausgezeichneten Gitterebene (Spaltebene) wirkenden Kohäsionskräfte in ihrer Gesamtwirkung ziemlich ungestört bleiben, wogegen innerhalb dieser Ebene der geänderte Bau eine beträchtliche Änderung der Kohäsion bedingt. Da aber gerade hiervon die Scherfestigkeit, das Gleiten von Teilchen der Gitterebene abhängt, muß jede Änderung der Zusammensetzung sich im Ritzversuch auch bei völlig analogem Strukturtypus in dem erhöhten oder verminderten Einfluß der Scherfestigkeit gegenüber der Spaltfestigkeit geltend machen. So erscheint es vielleicht nicht mehr unverständlich, daß trotz gleichem Spalttypus Kalkspat und Dolomit doch ein sehr wesentlich verschiedenes Härteverhalten in analogen Richtungen aufweisen können, ja sogar müssen.

Praktisch bedeuten die hier niedergelegten Erfahrungen, daß die Härte unverkennbar von allfälligen Spaltrichtungen beeinflußt wird, doch ist damit noch nicht die Möglichkeit gegeben, in bestimmter Weise die Lage der Maxima und Minima der Härtekurve vorauszusagen. Dazu müßte man erst über die Scherfestigkeit nach bestimmten Richtungen Kenntnis haben.

Übrigens wäre ein vom Kalkspat abweichendes Verhalten des Dolomites vorauszusagen gewesen, da man schon lange das gänzlich verschiedene Verhalten beider Minerale in der Frage der Gleitzwillinge kennt. Bekanntlich gelingen die Versuche, künstliche Gleitzwillinge zu erzielen, wie dies so leicht und schön am Kalkspat gelingt, bei dem Dolomit weder nach dem Verfahren von Reusch noch nach jenem von Baumhauer. Demzufolge sind die bei dem Kalkspat so häufigen und sehr störenden Zwillingstreifen entsprechend der langen Rhomboëderdiagonale am Dolomit nie zu sehen. Wenn überhaupt jemals eine Zwillinglamellierung auftritt, liegt diese parallel der kurzen Diagonale der Spaltfläche. Das alles spricht dafür, daß die gleitende Verschiebung von Kristallteilen bei dem Dolomit entsprechend der geänderten Zusammensetzung ganz andere Grundlagen findet wie bei dem Kalkspat.

Zusammenfassung.

Die am Kalkspat begonnenen, gerichteten Schleifhärtenversuche wurden unter den gleichen Bedingungen am Dolomit fortgesetzt.

Hinsichtlich der angewendeten Untersuchungsmethode wurde festgestellt, daß weitgehende Flächenänderungen die Ergebnisse fälschen. Die vorausgesetzte Proportionalität zwischen Gewichtsverlust und Flächengröße für jede einzelne Richtung ist bei der verwendeten Arbeitsweise nur im Spielraum von etwa 3—6 cm² gültig.

Die Härteverteilung in 8 Richtungen (Sektoren) der Spaltfläche des Dolomites ist völlig unsymmetrisch und zeigt die kleinste Härte in der Richtung von der Polecke abwärts, im Gegensatz zum Kalkspat.

Die Härteverteilung in 12 Richtungen (Sektoren) der Basisfläche ist ausgesprochen trimetrisch mit der geringsten Härte senkrecht gegen die Kante zwischen Basis und Spaltrhomboëder.

Die auffallende Verschiedenheit in den Ergebnissen der Härteprüfung bei Kalkspat und Dolomit lassen erkennen, daß neben der sicher vorhandenen Einflußnahme der Spaltlage auf das Härtemaß außerdem und in entscheidendem Maße noch die Scherfestigkeit parallel den einzelnen untersuchten Flächen mitspielt.

Eingegangen am 17. Juli 1935.

Röntgenuntersuchungen an kristallinen Flüssigkeiten. V.

Von Karl Herrmann in Berlin.

Einleitung.

Von den zahlreichen chemischen Körpern mit kristallin-flüssigen Eigenschaften, die Vorländer hergestellt hat, nehmen diejenigen, welche die Zimtsäuregruppe als einen wesentlichen Bestandteil enthalten, eine besondere Stellung ein. Bei einigen von ihnen wird nämlich eine so große Anzahl von Umwandlungspunkten — 4 oder gar 5 — beobachtet, daß auf eine Mehrzahl von kr.-fl. Phasen — 3 oder gar 4 — zu schließen war¹⁾. Die Vorstellungen von G. Friedel bestreiten aber bekanntlich die Möglichkeit von mehr als zwei kr.-fl. Phasen.

In einer früheren Arbeit²⁾ haben Krummacher und ich bereits zwei solcher Substanzen — Phenylbenzalaminozimtsäureäthylester und Terephthalbisaminozimtsäureäthylester — röntgenographisch untersucht und bei ihnen Aufnahmen erhalten, die den Voraussagen von Friedel nicht entsprechen. An Stelle des zu erwartenden, Unordnung in den »smektischen« Ebenen anzeigenden Halos fanden wir einen scharfen Ring, der auf Ordnung innerhalb dieser Ebenen schließen läßt. Damit ist ein neuer Zustand molekularer Anordnung aufgezeigt, der zu den von Friedel angegebenen hinzutritt. Die Typen der von kristallinen Flüssigkeiten erhältlichen Röntgenbilder sind dadurch auf die Zahl drei erhöht.

Es schien nun erforderlich, die an diesen beiden Substanzen gemachten Beobachtungen zu überprüfen und zu vermehren. In diesem Sinne ist die vorliegende Arbeit als eine Fortführung und als ein Anschluß an die oben zitierte zu betrachten. Sie unterscheidet sich aber insofern von jener, welcher nur ein tastender Charakter beigemessen werden darf, als hier wesentlich mehr dieser Zimtsäuresubstanzen³⁾, als dort, und in eindringlicherer Weise untersucht sind. Um nämlich Aussagen über die Parallelität zwischen den mit optischen Hilfsmitteln einerseits und den mit Röntgenaufnahmen andererseits gewonnenen Ergebnissen machen zu können, erwies es sich als notwendig, die Anzahl der Röntgenaufnahmen im gesamten untersuchten Temperaturgebiet wesentlich zu vermehren, und

1) Siehe hierzu Vorländer, D., Chemische Krystallographie der Flüssigkeiten, Akad. Verlagsges. Leipzig 1924, künftig als »Buch« zitiert.

2) Herrmann, K. und Krummacher, A. H., Z. Kristallogr. 81 (1932) 317.

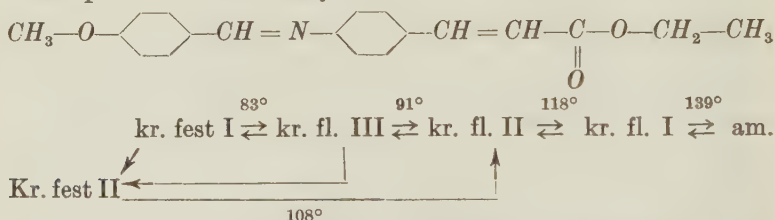
3) Unter Zimtsäuresubstanzen werden im folgenden Abkömmlinge der Zimtsäure verstanden.

ferner nicht nur bei steigender, sondern auch bei fallender Temperatur Aufnahmen zu machen.

Zuerst sei eine Liste der untersuchten Substanzen gegeben, die ich ausnahmslos der Freundlichkeit von Herrn Professor Vorländer verdanke, und zwar mit den von ihm mitgeteilten Formeln und Temperatureigenschaften, sowie Literaturangaben. Hierbei bediene ich mich zweckmäßiger abkürzender Bezeichnungen, die, wie ich hoffe, die Kenntnisnahme vorliegender Arbeit erleichtern werden. Die Numerierung ist ganz willkürlich. Aufgenommen sind noch zwei weitere, früher schon einmal röntgenographisch untersuchte Substanzen, die nicht die Zimtsäuregruppe, sondern die Benzoessäuregruppe als Kern enthalten.

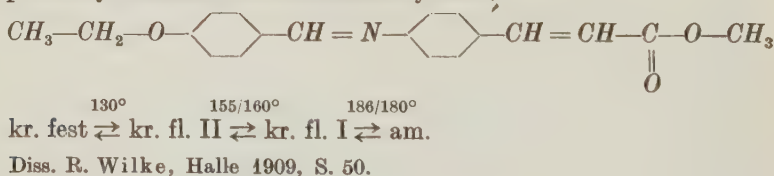
Untersuchte Substanzen.

Z1. Anisal-p-aminozimtsäureäthylester,

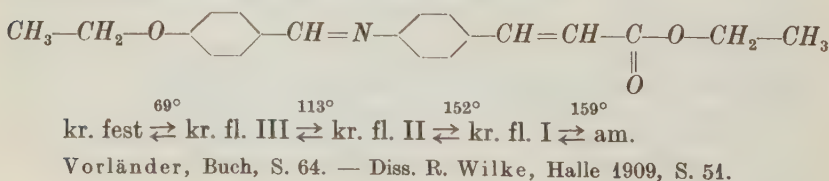


Vorländer, Buch, S. 8, 64, 80. Dazu die Abb.: 7, 8, 30, 31, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 55. — Feldkeller und Walter, Z. Kristallogr. **60** (1924) 349. — Vorländer, Nova acta Leopoldina, Neue Folge, Heft 2 u. 3. Trans. Faraday Soc. **1933**, 913. — Dissertation R. Wilke, Halle 1909, S. 49. — Diss. K. Karg, Halle 1934, S. 16. — Diss. Haberland, Halle 1924. Vorländer, Physik Z. **31** (1930) 428.

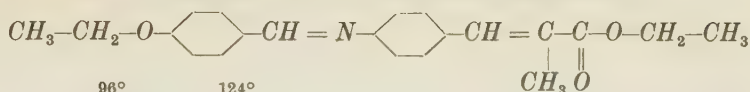
Z2. p-Äthoxybenzalaminozimtsäuremethylester,



Z3. p-Äthoxybenzal-p-aminozimtsäureäthylester,



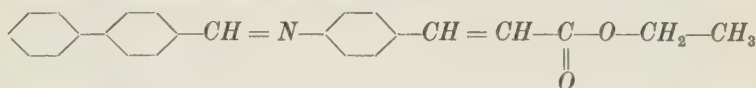
Z4. p-Äthoxybenzal-p-amino-*a*-methylzimtsäure-äthylester,


$$\text{kr. fest} \xrightleftharpoons{96^\circ} \text{kr. fl. I} \xrightleftharpoons{124^\circ} \text{am. fl.}$$

kr. fl. II 76°

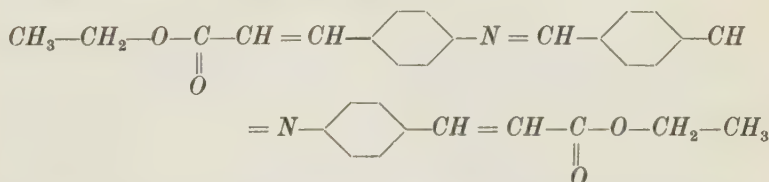
Vorländer, Buch, S. 64, 68. Abb. 2, 4, 5, 6. — Diss. Dickenschied, Halle, 1908. Vorländer, Physik. Z. **31** (1930) 428.

Z5. Phenylbenzalaminozimtsäureäthylester,


$$\text{kr. fest} \xrightleftharpoons{145^\circ} \text{kr. fl. IV} \xrightleftharpoons{182^\circ} \text{kr. fl. III} \xrightleftharpoons{205^\circ} \text{kr. fl. II} \xrightleftharpoons{214^\circ} \text{kr. fl. I} \xrightleftharpoons{223^\circ} \text{am.}$$

Vorländer, Buch, S. 64, 82. Abb. 32, 33, 34, 35, 53. — Herrmann und Krummacher, Z. Kristallogr. 81 (1932) 317.

Z6. Terephtal-bisaminozimtsäureäthylester,



134° 168° ? etwa 280° über 300°
kr. fest \rightleftharpoons kr. fl. IV \rightleftharpoons kr. fl. III \rightleftharpoons kr. fl. II \rightleftharpoons kr. fl. I \rightleftharpoons am.

↓
von hier bei längerem Erhitzen zersetzt

↓
zersetzt

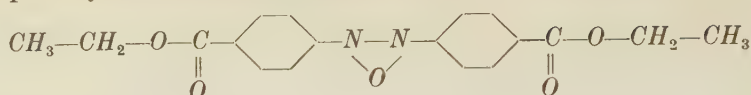
Vorländer, Nova acta Leopoldina, Neue Folge, Bd. 4, Heft 2 u. 3. — Herrmann u. Krummacher, Z. Kristallogr. 81 (1932) 317. — Diss. Karg, Halle 1934, S. 8.

Z7. Azozimtsäureäthylesterphenolacetat,



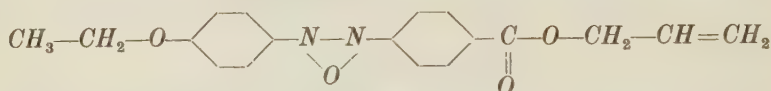
137° 146° 150° 161°
kr. fest \rightleftharpoons kr. fl. III \rightleftharpoons kr. fl. II \rightleftharpoons kr. fl. I \rightleftharpoons am.

Vorländer, D., Z. Kristallogr. **79** (1931) 79. — Dissertation R. Wilke, Halle 1909, S. 37.

B1. p-Azoxybenzoesäureäthylester,

114° 122°
kr. fest \rightleftharpoons kr. fl. \rightleftharpoons am.

Vorländer, Buch, S. 79. Abb. 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 57. — Herrmann u. Krummacher, Z. Kristallogr. 81 (1932) 317. Vorländer u. Fröhlich, Ber. dtsh. chem. Ges. 67 (1934) 1556. — Diss. Karg, Halle 1934, S. 22.

B2. Phenetolazoxybenzoesäureallylester,

66° 77° 95°
kr. fest \rightleftharpoons kr. fl. II \rightleftharpoons kr. fl. I \rightleftharpoons am.

Vorländer u. Fröhlich, Ber. dtsh. chem. Ges. 67, (1934) 1556. — Herrmann u. Krummacher, Z. Kristallogr. 81, (1932) 317.

Experimentelle Angaben.

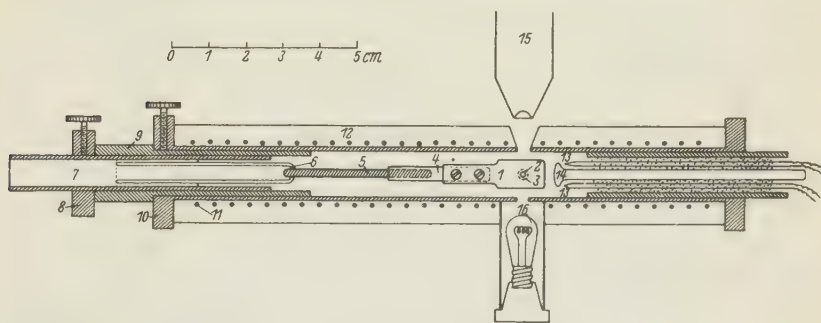
Die apparativen Hilfsmittel bedürfen, um eine Kritik über die gewonnenen Ergebnisse zu ermöglichen, einer, wenn auch kurzen Beschreibung.

Bei beiden Beobachtungsformen, der optischen (o.) und der röntgenographischen (r.), war eine möglichst zuverlässige Temperaturbeobachtung bzw. -einstellung die vordringlichste Aufgabe.

Auf der kreisrunden elektrischen Heizplatte des Polarisationsmikroskopes befand sich der eigentliche, massiv kupferne »Heizklotz« von $29 \times 24 \times 7$ mm, der in der Mitte eine gerade nur das Gesichtsfeld des 40fach vergrößernden Mikroskopes ausfüllende Bohrung besaß. Ein flacher, horizontaler, seitlicher Schlitz von 1,1 mm Höhe gestattete die Glas- oder Bleiträger für die Substanzen in den Heizklotz einzuschieben. Ein bis unmittelbar an das zentrale Loch von einer anderen Seite vorgeführte Bohrung nahm das Thermometer auf, dessen in Al-Folie eingewickelte Kugel so bis in nächste Nähe der Substanz gebracht wurde. Benutzt wurde ein Satz von abgekürzten Thermometern ($40^\circ\text{—}110^\circ$, $90^\circ\text{—}160^\circ$, $140^\circ\text{—}210^\circ$ und $190^\circ\text{—}260^\circ$), die wegen ihrer geringen Fadenlänge nur eine geringe Fadenkorrektur erheischten. Sie wurden durch Messung aneinander angeschlossen und korrigiert. Die Objekte, auf Glasplatten oder in einem meist 1 mm Durchmesser weiten Loch der meist 1 mm dicken (jedoch auch bis zu 0,3 mm dünnen) Bleiplatten befindlich, konnten von unten (mit polarisiertem Licht) durchleuchtet oder seitlich beleuchtet werden.

Die optische Beobachtung war stets begleitet durch eine mechanische Prüfung mit Hilfe eines 0,3 mm dicken Pt-Drahtes. Er war in das kurze Ende eines als Mikromanipulator dienenden Glasstabes eingeschmolzen, dessen langer Hebelarm bewegt wurde. Sein Zweck war, die Festigkeit oder Zähflüssigkeit der Proben zu erkennen.

Bei den für die Röntgenaufnahmen verwendeten Kameras (»R« und »L«) war das Präparat in eine elektrisch heizbare Kupferröhre von etwa 12 mm lichter Weite, die mit einer Schicht von Asbest—Wasserglas umhüllt war, eingeschlossen (Abb. 1). Sowohl die (enge) Eintrittsöffnung für die durch eine cylindrische Blende durchgegangenen horizontal verlaufenden Röntgenstrahlen als auch die (weite) Austrittsöffnung waren mit *Al*-Folie von 0,006 mm abgedeckt. Bei der einen Kamera (»R«),



- | | |
|-----------------------------------|--|
| 1. Bleihalter | 9. Zwischenbuchse |
| 2. Loch im Bleihalter (Substanz) | 10. Kupfernes Heizrohr |
| 3. Eintrittsöffnung f. d. R.-Str. | 11. Heizwicklung |
| 4. Messingbuchse | 12. Asbest-Wasserglasschicht |
| 5. Chromnickeldraht | 13. Thermoelemente |
| 6. Glasrohr (f. Wärmeisolation) | 14. Glasstab (z. Schutz d. Thermoeel.) |
| 7. Messingachse | 15. Mikroskop |
| 8. Anschlagring | 16. Glühlampe |

Abb. 1. Heizvorrichtung.

konnten die Objekte noch mit Hilfe eines darüber montierten Mikroskopes zur Feststellung ihres Zustandes beobachtet werden. Dazu war die Heizröhre oben und unten mit zwei durch Glimmer abgeschlossenen Bohrungen versehen, wobei durch die untere das Licht einer kleinen Glühbirne eintrat.

Die Halterung der Präparate wird am besten aus der in Abb. 1 mit abgebildeten Messingachse ersehen. Sie wurden in das Loch des Bleiplättchens unter möglichst geringer Erwärmung eingeschmolzen. Während der Aufnahmen stand das Bleiplättchen vertikal, zu einer mikroskopischen Prüfung wurde es um 90° gedreht.

Die Temperaturmessung geschah mit einem von der anderen Seite in die Heizröhre eingeführten doppelten Thermoelement, dessen Endstellen stets auf 20° gehalten wurden (Wasserbad in einem Dewargefäß). Die Eichung des Thermoelementes erfolgte nicht allein mit einem Thermometer, sondern mit auf einem Bleiträger befindlichen Eichsubstanzen, deren Schmelzpunkt mit dem Kameramikroskop beobachtet wurde. Als Eichsubstanzen dienten: *o*-, *m*- und *p*-Nitranilin, Harnstoff, sowie einige der kristallin-flüssigen Substanzen mit besonders gut zu beobachtenden scharfen Übergängen (*B1*, *Z1* und Dianisaldazin), welche im Polarisationsmikroskop mit den abgekürzten Thermometern vorher so genau wie möglich bestimmt waren.

Benutzt wurde eine Haddingröhre mit Kupferstrahlung ohne Filterung. Die Intensität war so groß, daß bereits nach einer Stunde ein guter Halo gewonnen werden konnte.

Auf den Röntgenbildern machen sich noch fremde Interferenzen bemerkbar. Die kleinen scharfen Punkte rühren von den *Al*-Fenstern her und sind ohne jede Irrtumsmöglichkeit erkennbar. Außerdem treten auf manchen Aufnahmen noch die Debyeringe des Bleihalters auf, und zwar (111) und (200), die als solche aus den Dimensionen leicht erkennbar sind und als Eichlinien gute Dienste leisteten. Der Abstand Objekt—Platte wurde überdies noch mit Aufnahmen von Hexamethylen-tetramin geprüft, welches in das Bleiloch eingepreßt war. Er betrug bei »R« 35,4 mm, bei »L« 38,3 mm.

Typen der Röntgenbilder.

Die Typen der Röntgenbilder, die von kristallin-flüssigen Substanzen bei verschiedenen Temperaturen erhalten werden, sind die folgenden:

A) Bei niedriger Temperatur ein Debyediagramm, das den kristallinen Zustand, d. h. dreidimensionale Ordnung, anzeigt.

B) In einem höheren, durch optisch beobachtbaren Phasensprung von dem kristallinen deutlich abgegrenzten Temperaturgebiet zeigt sich ein verwaschener Halo, dem ein d_{Bragg} von 4 bis 4,5 Å zukommt, und eine Reihe von engen, aber scharfen Ringen, dicht um den Durchstoßpunkt, die zu Abständen von 20 bis 40 Å führen. Die, von G. Friedel stammende Deutung dieses Röntgenbildes ist die, daß der Halo von den ungeordnet, aber parallel nebeneinander liegenden langen Molekeln her-rührt, die engen scharfen Ringe haben ihren Ursprung daher, daß diese Parallelstellung noch weiterhin so modifiziert ist, daß die End- oder die Mittelpunkte in eine Ebene gerückt sind. Die Molekeln bilden so Ebenen, zu denen sie selbst senkrecht stehen, die »smektischen«¹⁾ Ebenen, deren »Dicke« dem aus dem Durchmesser der engen Ringe errechneten Abstand entspricht.

C) Ein noch höheres Temperaturgebiet, das sich optisch deutlich und sprungartig von dem zu B gehörigen abhebt, läßt röntgenographisch die engen Ringe aufhören, während der Halo bleibt. Die (Friedelsche) Deutung ist die, daß jene Gleichrichtung zu smektischen Ebenen beim Phasensprung aufhört, und sich keine andere Anisotropie erhält, als die Parallelstellung der Moleküle in benachbarten Gebieten: »nematischer« Zustand. — Weitere Temperaturerhöhung, also Überschreitung der

1) Ich stimme mit Herrn Vorländer darin überein, daß der von Herrn Friedel eingeführte Ausdruck »smektisch« nicht gerade glücklich ist, da er nicht von einer reinen Substanz hergeleitet ist, sondern von einem Gemisch von Wasser und Fettsäuresalzen ($\sigma\mu\tilde{\eta}\gamma\mu\alpha$ = Seife). Dennoch behalte ich ihn — wenn auch un-gern — bei, weil er sich nun einmal eingebürgert hat.

oberen Grenze des nematischen Gebietes in die amorphe Phase hinein, was optisch leicht durch das sprungartige Aufhören der Doppelbrechung erkennbar ist, ändert das Röntgenbild im Groben nicht. Andeutungen einer Verschiebung des Halos, d. h. Änderung des Durchmessers seines Schwärzungsschwerkreises sind vorhanden¹⁾.

D) Bei einigen der Zimtsäuresubstanzen tritt nun nach der festen Phase (A) neben den engen Ringen nicht sofort der unter B beschriebene Halo auf, sondern an dessen Stelle, am selben Ort, ein scharfer Ring (samt dessen β -Begleiter bei ungefilterter Strahlung), dessen Verfolgung den Hauptinhalt der vorliegenden Arbeit ausmacht. Er sei als der »weite scharfe Ring« (w. sch. R.) bezeichnet. Es zeigt sich, daß er sich bei mehreren der Vorländerschen Substanzen finden läßt, jedoch nicht bei allen, und bei manchen nur unter besonderen Bedingungen (fallende Temperatur). Eine Erklärung seines Ursprunges soll erst gegen Ende der Arbeit gegeben werden, nachdem das Verhalten der einzelnen Substanzen an Hand der Abbildungen beschrieben ist.

Einzelergebnisse.

Die vorn angegebenen Substanzen sind nun in Temperaturintervallen von notwendig erscheinender Dichte röntgenographisch untersucht, um die Bedingungen für das Auftreten des w. sch. R. sowie etwaige Begleitumstände festzustellen. Das Verständnis der folgenden Angaben wird erleichtert werden an Hand der Tab. I, die als Abscisse die Temperaturen enthält und in welche die röntgenographischen Ergebnisse mit Symbolen eingetragen sind, deren Bedeutung unter der Tab. angegeben ist.

Von den zwei Symbolreihen jeder Substanz ist die obere bei steigender (st.), die untere bei fallender (f.) Temperatur aufgenommen²⁾.

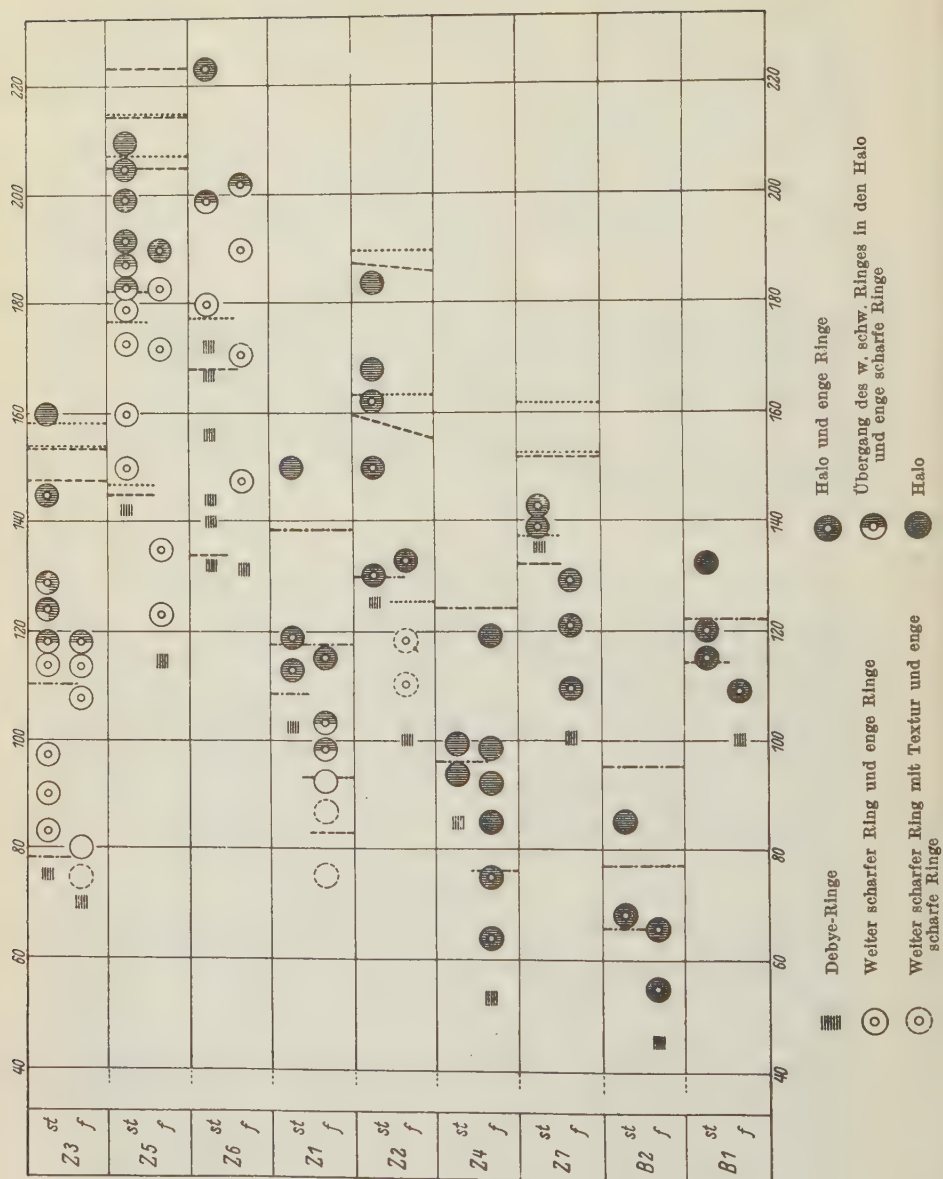
Ferner sind in die Tab. die optisch beobachteten Phasengrenzen eingetragen. Dabei sind die Vorländerschen mit gestrichelten, die von mir beobachteten mit punktierten Linien markiert, wo die Beobachtungen identisch sind, strichpunktirt. (Über Z6 siehe später).

Unter Bezugnahme auf diese Tab. seien im folgenden zunächst die Ergebnisse bezüglich des w. sch. R., sodann die optischen (o.) Beobachtungen (soweit sie sich auf die »Phasen«grenzen erstrecken) und die röntgenographischen (r.) Ergebnisse der Substanzen einzeln erörtert.

1) Kast, Ann. d. Ph. (5) 19 (1934) 571. — Letner, H. R. and Stewart, G. W., Phys. Rev. 47 (1935) 332.

2) Es sind nicht alle später als Abbildungen wiedergegebenen Aufnahmen benutzt, zum Teil sind auch andere verwendet.

Tabelle I.



1. Zunächst ist aus der Tab. zu ersehen, daß der w. sch. R. da, wo er bei steigender Temperatur auftritt — Z3, Z5 und Z6 — der festen Phase unmittelbar folgt und einer »Phase«, die den Halo zusammen mit den engen sch. R. aufweist, vorangeht. Er gehört also den tiefsten Temperaturgebieten kristallin-flüssiger Zustände an.

2. Bei zwei Substanzen — Z1 und Z2 — ist er bei steigender Temperatur nicht zu finden, tritt aber bei fallender Temperatur unterhalb der niedrigsten Umwandlungstemperatur, also mit Unterkühlung auf.

3. Bei zwei weiteren Zimtsäuresubstanzen — Z7 und Z4 — habe ich den w. sch. R. weder st. noch f. feststellen können. Ebenso nicht bei den beiden anhangweise mit untersuchten Substanzen B1 und B2.

Nach dieser Aufstellung wäre der w. sch. R. keine allgemeine Eigenschaft der kr.-fl. Substanzen, insbesondere auch nicht der in dieser Arbeit untersuchten Vorländerschen Substanzen. Wohl aber findet er sich vorzugsweise bei denjenigen Körpern, bei welchen Vorländer schon optisch mehr als zwei »Phasen« feststellen konnte. Damit ist eine weitgehende Parallelität zwischen dem o. und r. Befunde aufgezeigt, was dazu leitet, mit der Erklärung des Ursprungs des w. sch. R. gleichzeitig die Erklärung für die »Mehrphasigkeit« der betreffenden Substanzen zu erhoffen.

Vor weiterer Aufzählung des Eigenschaften der w. sch. R. halte ich es aus Gründen der Darstellung für zweckmäßig, nun erst die o. und r. Befunde bei den einzelnen Substanzen an Hand bildlicher Wiedergabe mitzuteilen.

Z3) Ich fand o. fast dieselben Umwandlungspunkte, wie Vorländer: 78° für fest/III und 110° für III/II, die beiden hochtemperierten Umwandlungen allerdings ein wenig höher: $153,5^{\circ}$ für II/I und 158° für I/amorph. Wesentlich also drei deutlich voneinander abgegrenzte kr.-fl. Gebiete. — R. bleibt bis zur ersten Grenze bei 78° ein die echte Kristallinität (dreidimensionale Ordnung) beweisendes Debyediagramm bestehen. Von da ab tritt zunächst der w. sch. R. auf (Abb. 2 83° st.). Von vornherein sollte man erwarten, ihn als charakteristisch für die tiefste kr.-fl. Phase anzusprechen. Wenn dies auch, im ganzen genommen richtig und zulässig ist, so zeigt sich doch eine merkwürdige und nicht zu vernachlässigende Besonderheit an der oberen Temperaturgrenze des Bereiches: Hinter 110° tritt nämlich der Halo, der den w. sch. R. ablöst, nicht sofort auf, sondern in voller Ausbildung erst später. Zwischen 110° und 125° kann man ein allmähliches Übergehen des Ringes in den Halo beobachten (Abb. 2 113° , 117° , 123° , $129^{\circ}/145^{\circ}$, 160° st.).

Obwohl dies aus den Abbildungen schon gut zu ersehen ist, füge ich noch eine weitere Aufnahme von Z3 hinzu, die folgendermaßen gewonnen ist (Abb. 3.). Während der Belichtung war stets nur ein Quadrant des

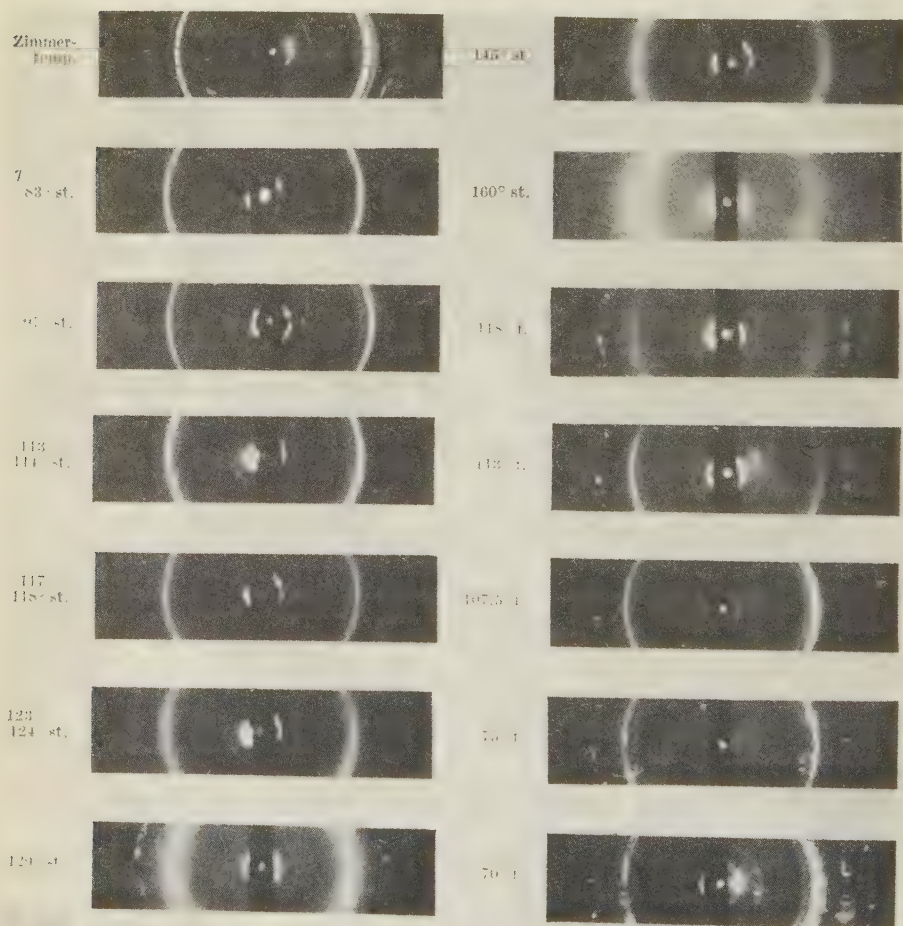


Abb. 2. Z3.

Films unbedeckt, während die drei anderen Sektoren mit undurchlässigen Blechen bedeckt waren. An dem Bleiträger mit der Substanz wurde während der vier Sektoraufnahmen nicht gerührt, lediglich die Temperatur wurde für jede Sektoraufnahme neu eingestellt. Die Ex-

positionszeit war für jeden Sektor die gleiche, $1\frac{1}{4}$ Stunde. Man sieht sehr deutlich, daß die »Verwaschung« des Halos noch von 120° bis 127° fortschreitet. Die Grenze zwischen den Gebieten III und II zeigt also r. nicht die Plötzlichkeit, wie sie sonst an der Grenze zwischen zwei aufeinander folgenden Phasen gefunden wird.

Dieser Befund wird begleitet von der optischen Beobachtung. Man sieht freilich bei einem ziemlich scharfen Temperaturpunkt (110°) den Beginn einer Veränderung, aber das Temperaturegebiet des Ablaufes ist relativ ausgedehnt, die »Umwandlung« geht recht langsam vor sich. Jedenfalls ist die Schnelligkeit des »Phasenüberganges« zwischen den

Zimmertemp.

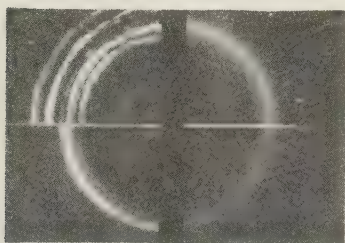
 127° st. 124° st. 105° st. 95° st. 120° st.

Abb. 3. Z3.

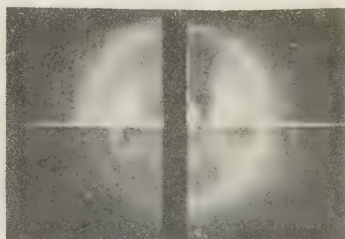
 145° st. 118° st.

Abb. 4. Z3 (auf Glasträger).

Phasen II zu I und von I zum amorphen Zustand eine ungleich viel größere.

Da es mir schien, als ob diese Veränderung von III zu II im Bleiloch noch langsamer verlief, als auf dem Glasträger, was eine Beeinflussung dieser Umwandlung durch die Trägerwandung vermuten ließ, habe ich in Parallele zur Aufnahme der Abb. 3 noch eine Sektoraufnahme bei den auf der Abb. 4 angegebenen Temperaturen auf einem Glasträger hergestellt. Daß diese Aufnahme soviel schlechter ausfällt, als die Bleilochaufnahme, liegt an der ungünstigen Halterung der Substanz: Die Dicke kann nicht so groß gemacht werden und bei höherer Temperatur fließt die dünnflüssig gewordene Substanz überhaupt ab. Trotzdem ist, glaube ich, auch hier ein deutlicher Unterschied zwischen den Bildern bei 118° und 124° st. erkennbar. Der Bleiwandung kann also kein ursächlicher Einfluß auf die Allmählichkeit der Umwandlung zugesprochen werden.

Diese Allmählichkeit sowohl, wie das Auftreten des w. sch. R. oberhalb von 110° zeigt sich auch bei Temperatureinstellung in fallender Richtung (s. Abb. 2. 118° f., 113° f.). Optisch habe ich dabei an dieser Stelle

überhaupt nichts beobachten können, so daß der allmähliche Übergang im Röntgenbild hier auch seine Parallele hat.

Auch an der Stelle der unteren Grenze des Gebietes III ist o. ein mit dieser zusammenfallender Erstarrungsvorgang nicht zu bemerken, sondern erst tiefer, bei unbestimmten Temperaturen. Dem entspricht es, daß der w. sch. R., wenn auch texturiert, bis in das feste Gebiet hinein (75°) zu verfolgen ist, was natürlich eine Unterkühlungserscheinung ist.

Weiter ist zu bemerken, daß die engen sch. R., ganz gleichgültig, ob sich der w. sch. R. oder der Halo zu ihnen gesellt, keine in die Augen fallende Veränderung des Durchmessers zeigen. Sie sind nur in erster und zweiter Ordnung zu finden und treten bei fallender Temperatur stets weniger ausgeprägt auf, so daß sie manchmal nur mit Mühe zu erkennen sind. Eine der allmählichen Verwaschung des w. sch. R. parallel gehende Erscheinung ist bei ihnen nicht wahrzunehmen.

Z5) Dieser Substanz spricht Vorländer in seinem Buch vier kr.-fl. Phasen zu (S. 64.), und zwar mit den Umwandlungstemperaturen 145° , 182° , 205° , 214° und 223° . Die nochmalige Untersuchung dieser Substanz in der im Vorländerschen Institut angefertigten Dissertation von Karg¹⁾ ergab andere Temperaturen, allerdings auch Vierphasigkeit²⁾. Ich selbst habe nur drei durch deutliche Veränderungen abgegrenzte kr.-fl. Gebiete erkennen können, und zwar fest/III bei $146,5^\circ$, III/II bei $177^\circ/178^\circ$, II/I bei 201° und I/amorph bei 214° . Diese Temperaturen stimmen mit denen des Vorländerschen Buches gut überein, nur daß ich bei 214° sofort den Übergang in die isotrope Phase beobachtete. Eine weitere Grenze bei 223° habe ich nicht mehr erkennen können.

Die Substanz verhält sich demnach ganz ebenso, wie Z3, und das bestätigt auch die Röntgenuntersuchung (Abb. 5). Noch bei 142° ergibt sich das Debye bild des festen Zustandes. Dann folgt wieder der w. sch. R., der gegen 180° in den Halo übergeht, beide begleitet von den engen sch. R. Auch hier ist die allmähliche Verwaschung deutlich zu verfolgen, wenn auch ihr Beginn sich sehr eng an den o. zu beobachtenden Veränderungspunkt bei $177^\circ/178^\circ$ anschließt. Bemerkenswert ist, daß auch hier der Halo bis zum Ende der Phase relativ scharf bleibt, jedenfalls schärfer, als in der darauf folgenden. (S. die Abb. 5, 205° st. bzw. 210° st.). Bei fallender Temperatur zeigt sich eine viel weiter gehende Unterkühlung als bei Z3, erst bei 114° f. erhielt ich das erste Debye bild.

1) Dissert. Kurt Karg, Halle 1934.

2) Siehe jedoch die Schlußbemerkung hierzu in der Kargschen Dissertation auf S. 12.

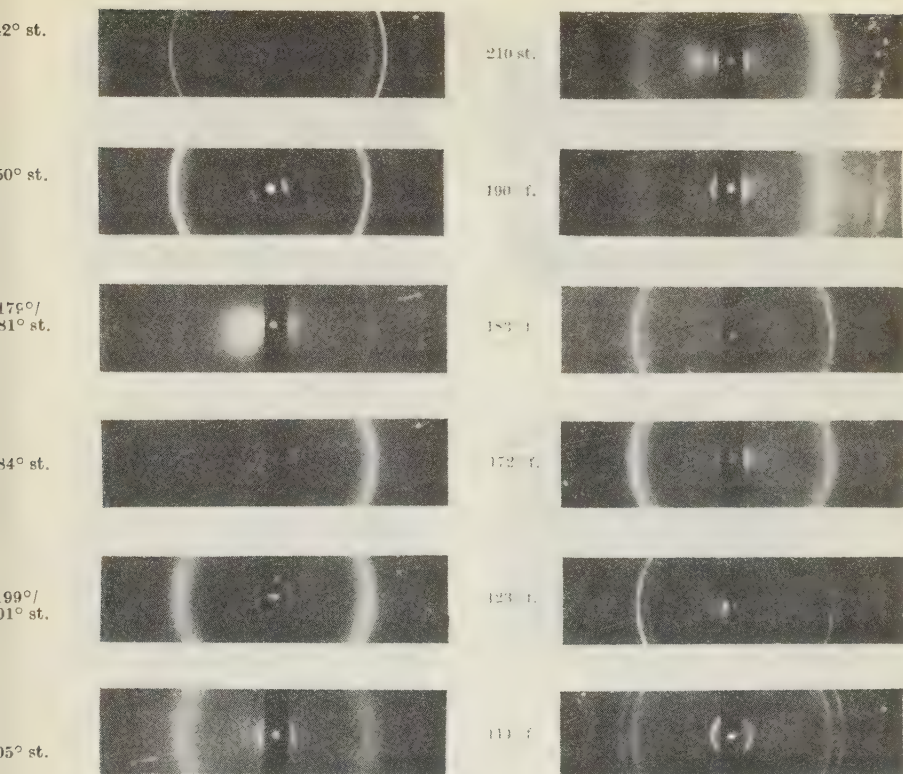


Abb. 5. Z5.

Die beigefügten Sektoraufnahmen Abb. 6, a bis d, lassen ferner vergleichsweise einzelnes deutlicher erkennen. Abb. 6a zeigt, daß der w. sch. R. bei 150° und 175° unverändert bleibt, daß ferner die Verwaschung zwischen 184° und 212° wesentlich steigt. Daß dies sogar zwischen 183° und 187° statthat, ist auf Abb. 6c im Original auch noch zu erkennen. Auf Abb. 6b fällt der w. sch. R. zwar mit einem starken Ring der festen Phase zusammen, jedoch nicht mit dem stärksten.

Daß die Aufnahmen manchmal etwas verschieden ausfallen, (z. B. 150° st. auf 6a und 6b), hat seinen Grund in der nicht immer genau reproduzierbaren Orientierung des Objektes in der Kamera relativ zum Röntgenstrahl, sowie der variablen Intensität der Röntgenstrahlenquelle. — Abb. 6d zeigt auf Glas dasselbe Verhalten wie bei Z3, also die Einflußlosigkeit der Bleihalter.

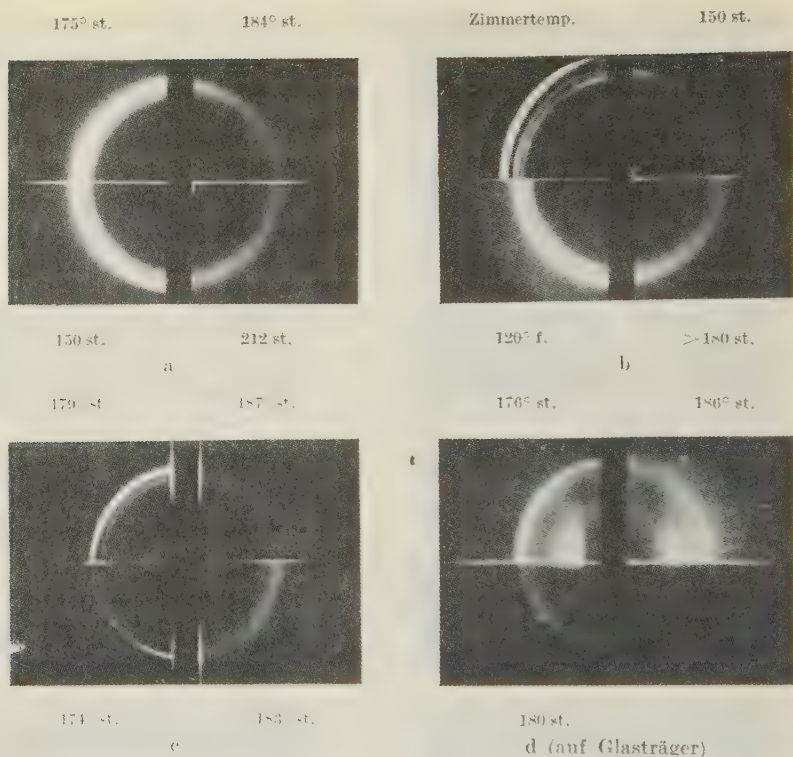


Abb. 6. Z5.

Z6) Diese Substanz hat ihrer Erforschung ganz außerordentliche Schwierigkeiten in den Weg gelegt. Vorländer gibt für sie vier kr.-fl. Phasen an, deren erste vom festen Zustand bei 134° getrennt ist. Meine Beobachtungen stimmen aber damit nicht völlig überein. Ich habe vielmehr folgendes gefunden: Bei frischer, aus der Lösung auskristallisierte Substanz ist der Phasensprung bei 134° überhaupt nicht zu bemerken, die Masse bleibt bis etwa 178° (Vorländer 168°) ganz fest, und wird dann sehr zähflüssig weich. Damit stimmt das Röntgenbild überein: Debye-Scherrer-Ringe bis über 170° , dann hinter 180° der w. sch. R., der, wie bei Z3 und Z5 allmählich in den Halo übergeht (Aufnahmen bei 199° st. und bei 202° f.).

Nun wurde (s. Schema vorn) bereits von Vorländer angegeben, daß die Substanz sich bei längerer Erhitzung zersetzt. In der Tat bemerkte ich, daß die Veränderung bei 134° auftrat und immer deutlicher wurde, wenn die Substanz mehrfach erhitzt worden war, insbesondere

zu relativ hohen Temperaturen (270° und höher). Die Substanz war dann deutlich fluide, was leicht mit dem Draht nachweisbar war. Trotzdem erhielt ich auch von den gleichen Proben noch das Debyebild des festen Zustandes. Ich werde so dazu geführt, anzunehmen, daß sich bei höherer und dauernder Erwärmung eine neue Substanz bildet, die bei 134° ihren Schmelzpunkt hat. Man hat dann nach 134° einen »Brei« vor sich, d. h.

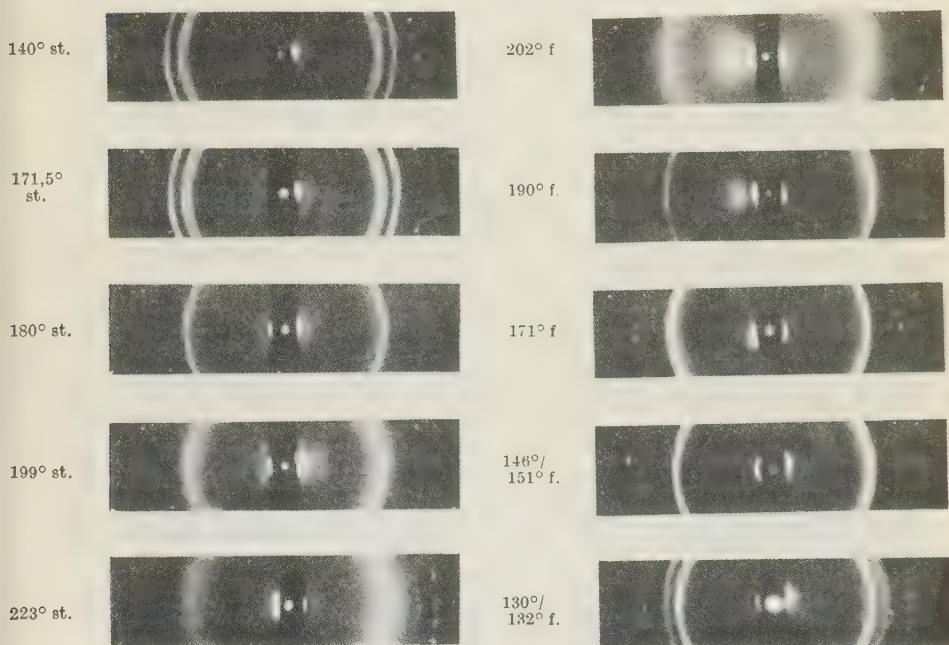


Abb. 7. Z6.

ein Gemenge von zwei Komponenten, deren eine, nämlich die Ursubstanz, im Überschuß vorhanden und noch körnig und fest ist, während die andere, in geringerer Menge vorhanden, flüssig (oder kr.-fl.) als Schmiermittel die Beweglichkeit der Kristallite der ersten gestattet.

Vermeidet man nun (nach Möglichkeit) die Neubildung, indem man das frische Kristallinat bei der Einfüllung in das Bleiloch nur bis kurz über 180° erweicht, so findet man eine weitere Komplikation durch Unterkühlung, die o. und r. aufgezeigt werden kann. Die Substanz ist bis weit unterhalb 170° noch fluide und wird dann allmählich fest. Anfänglich aber, wenn der Draht schon Festigkeit beweist, ist das Aussehen ein glasiges, und wird erst allmählich, dem Auge nicht verfolgbar, gelb un-

durchsichtig. Und nun zeigt sich, daß, wenn man von dem glasigen Zustand aus, der auch bei Zimmertemperatur noch gefunden werden kann, wieder anwärmt, die Erweichung schon weit vor 178° , nämlich zwischen 140° und 150° feststellbar ist. Bei so geleitetem Versuch ist weder bei 134° noch bei 178° eine disrupte, phasensprungartige Veränderung zu bemerken. Auch hier geht das Röntgenbild parallel: Bei so vorbehandelten Proben zeigt sich der w. sch. R. schon unterhalb von 178° (z. B. bei 156° st.). Wartet man aber längere Zeit, so ist, z. B. nach 24 Stunden, das glasige Aussehen verschwunden und damit auch die Erweichung zwischen 140° und 150° , das Röntgenbild zeigt echte Kristallinität, und erst bei etwa 178° ergibt sich o. erstes Aufschmelzen und r. der w. sch. R. Das besagt, daß die »Entglasung« abgewartet werden muß, wenn man die normale Aufeinanderfolge der »Phasen«-Grenzen erzielen will. — Die oben erwähnte Umbildung bei unzulässig hoher und langer Erwärmung kann sich den beschriebenen Unterkühlungsphänomenen überlagern und hat mir die Erkenntnis der geschilderten Verhältnisse sehr erschwert, zumal sich anscheinend trotz aller Vorsicht bei wiederholtem gelindem Anwärmen Spuren des Zersetzungsproduktes bilden.

Ich muß nach meinen Beobachtungen der reinen Substanz also den Phasensprung bei 134° und damit die Vierphasigkeit absprechen. Dann aber reiht sich die Substanz Z6 den anderen Z3 und Z5 durchaus an, was auch o. und r. bestätigt wird: o. ist der Übergang von III (in meiner Zählung) zu II nicht plötzlich, und r. (Abb. 7) zeigt der w. sch. R. der Phase III allmähliche Erweichung zwischen 190° und 240° an. Aufnahmen bei höherer Temperatur sind wegen der Verdampfung und Zersetzung nicht gemacht worden¹⁾. Auch diese Substanz ist weit zu unterkühlen. Erst bei 132° zeigt sich ein DebyeBild.

1) In der früheren, zusammen mit A. H. Krummacher abgefaßten Arbeit (Z. Kristallogr. 81 (1932) 317) ist dieselbe Substanz (Terephthalbisaminosäure-äthylester) schon einmal, jedoch nicht so eingehend, wie hier, untersucht worden. Wir haben damals die Temperatur von 134° mangels eigener polarisationsmikroskopischer Beobachtungen als Ende der festen Phase der eigentlichen Substanz angenommen, und zwischen dieser Temperatur und der Grenze um 180° im Röntgenbild den w. sch. R. (und allerdings noch Andeutungen anderer Ringe) gefunden, also in einem Gebiet, wo ich jetzt in der Regel bei steigender Temperatur echte Kristallinität auffinde. Dazu ist zu sagen, daß damals eine Unterkühlungsmöglichkeit von rund 40° nicht in Betracht gezogen worden war, so daß jene Bilder vielleicht bei fallender Temperatur gewonnen worden waren. Andererseits ist es mir auch jetzt geglückt, bei steigender Temperatur in diesem Bereich den w. sch. R. zu erzielen, wenn nämlich nach Erwärmung auf über 240° und Wiederabkühlung mit der folgenden Wiedererwärmung nur kurz gewartet wurde. Die Erklärung und der Zusammenhang ist aus dem Text zu ersehen.

Z1) Diese Substanz ist eine der von Vorländer am meisten untersuchten. Für sie ist wesentlich, daß eine (bzw. zwei) der Phasengrenzen nur im Unterkühlungsgebiet aufzufinden sind, d. h. unterhalb des sich beim Aufschmelzen aus dem kristallin-festen Zustand zuerst darbietenden Grenzpunktes von 108° (das Schema ist verschiedentlich angegeben, ich benutze das letzte aus den Nova Acta Leopoldina, das auch in dieser

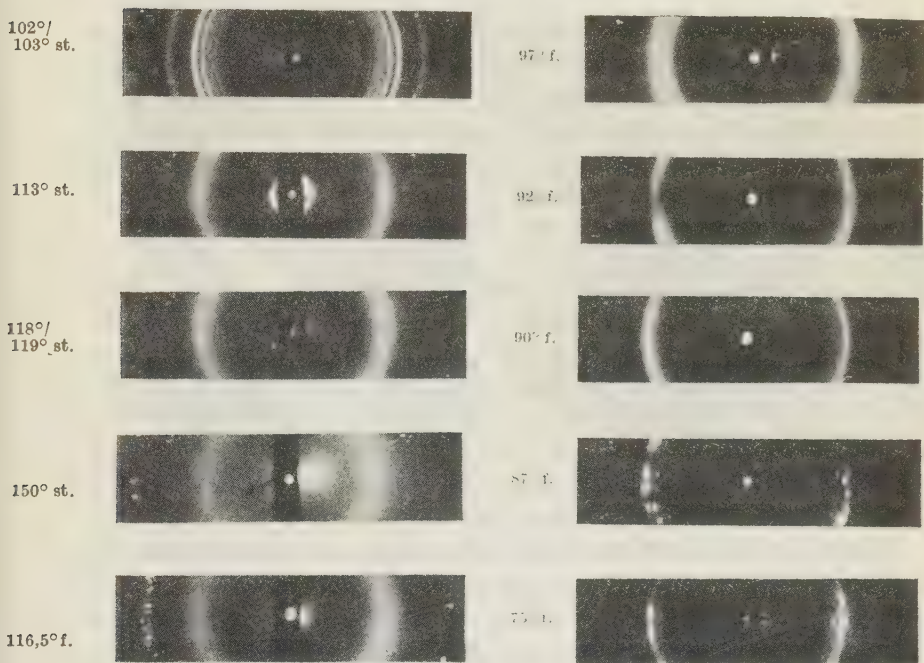


Abb. 8. Z1.

Arbeit vorn verwendet wurde). Während es mir nun nicht geglückt ist, den Punkt von 83° aufzufinden, muß ich betonen, daß man in der Nähe von 93° (Vorl. 91°) in fallender Richtung und, wenn man die Erstarrung durch vorheriges Wiederanheizen vermeidet, auch in steigender Richtung an derselben Stelle eine leichte Veränderung bemerkt. Sie ist jedoch sehr geringfügig und nur bei aufmerksamster Beobachtung, wozu einige Übung gehört, erkennbar, auch im Bleiloch deutlicher, als auf dem Glaträger. Für die anderen Punkte fand ich nahe dieselben Temperaturen wie Vorländer, dessen Beobachtungen ich also auch hier weitgehend beitrete.

Was sagt nun das Röntgenbild? Nach 108° (s. Abb. 8) tritt nicht der w. sch. R. auf, sondern sogleich der Halo (113° st.), der jedoch von bemerkenswerter Schärfe ist. Dies ist zu erkennen an dem Unterschied gegenüber den Aufnahmen bei $118^\circ/119^\circ$ st. (nematische Phase, keine engen Ringe mehr) und in noch vermehrtem Maße gegenüber der amorphen Phase bei 150° st. Dagegen, und das ist besonders hervorstechend, erscheint der w. sch. R. bei fallender Temperatur im Unterkühlungsgebiet, und, was unterstrichen werden muß, allmählich und mit zunehmender Schärfe, wie leicht aus den Aufnahmen $116,5^\circ$ f., 97° f., 92° f., 90° f. und 87° f. zu ersehen ist. Auf letzter Aufnahme schon stark texturiert, was sich auf der Aufnahme 75° f. fortsetzt. Die letzte Aufnahme beweist, daß der dazu Anlaß gebende Zustand noch um 8 Grad tiefer bestehen kann, als die von Vorländer angegebene untere Grenze von 83° . Ich habe (im Mikroskop) bis zu 48° unterkühlen können, so daß sich vermutlich auch noch tiefer als bei 75° der w. sch. R. hätte erzielen lassen¹⁾2).

Z2) Das vorn angegebene Schema dieser Substanz stimmt nicht ganz mit dem Schema der Wilkeschen Dissertation überein, wo 4 kr.-fl. Phasen und zwei feste angegeben sind. Ich fand in guter Übereinstimmung mit dem hier verwendeten Schema auf S. 50: 130° für fest/II, 163° für II/I (bei Vorländer $155^\circ/160^\circ$) und 190° für I/am. (Vorländer $186^\circ/187^\circ$). — Andererseits habe ich nun im Unterkühlungsgebiet zwischen 130° und 100° eine ganz analoge Erscheinung beobachten können, wie bei Z1, nämlich (unter Vermeidung kristalliner Erstarrung) st. und f. bei 125° eine leichte deutliche Veränderung, die diesmal auch von einem kleinen Farbunterschied begleitet war, unterhalb 125° bräunlich und dunkel, oberhalb davon gelblich und heller. — Das Röntgenbild geht dem von Z1 parallel, aus Raumersparnis sind keine Abbildungen mitgeteilt (s. aber Tab. I), und es sei nur bemerkt, daß der Halo bei 130° eine auffallende Schwärzungssteilheit aufweist.

In Zusammenfassung ergibt sich also weitgehende o. und r. Parallelität von Z1 und Z2³⁾, die beide bei steigender Temperatur zunächst nur einen, wenn auch relativ scharfen Halo, dagegen den w. sch. R. nur im Unterkühlungsgebiet zeigen. Jedoch ist bei beiden Substanzen da, wo

1) Es scheint, als ob die Röntgenstrahlen manchmal eine die Kristallisation auslösende Wirkung ausüben, eine Erscheinung, die ich nicht weiter verfolgt habe.

2) Die Aufnahmen $116,5^\circ$ f. bis 87° f. sind in Kamera L, die anderen in Kamera R aufgenommen.

3) Bis auf kleine Abweichungen: z. B. der w. sch. R. bei 110° von Z2 ist nicht so stark texturiert, wie bei Z1.

o. eine leichte Veränderung bemerkt werden kann, im Röntgenbild keine auffällige Änderung zu sehen.

Bei den nun folgenden Substanzen Z4 und Z7 habe ich den w. sch. R. weder st. noch f. finden können. Z4, auch eine von Vorländer sehr eingehend untersuchte Substanz, nimmt aber insofern eine Sonderstellung ein, als sie im Unterkühlungsgebiet einen enantiotropen Phasensprung aufweist, und daher ein Schema ergibt, das dem von Z1 ähnelt. Dennoch ist die Sachlage bei Z4 anders als bei Z1.

Z4) Das Schema stammt aus dem Vorländerschen Buche und kann von mir vollständig bestätigt werden, auch in Einzelheiten, die dort beschrieben sind. Wohl aber habe ich etwas mehr beobachten können, daß nämlich die bei 76°f. entstehende Phase in etwa der Hälfte aller Fälle die »Pocken« zeigt¹⁾. Das bedeutet, daß sich diese Substanz in Richtung

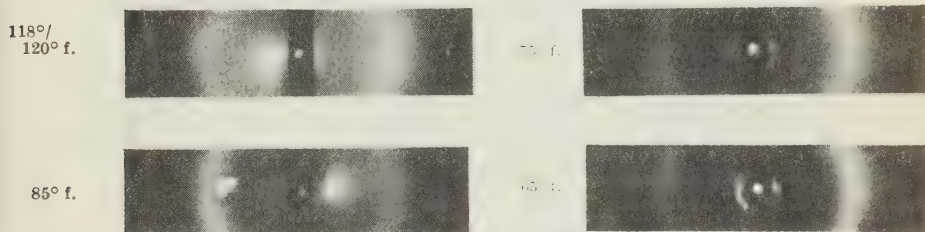


Abb. 9. Z 4.

fallender Temperaturen normal zweiphasig verhält: Nach der amorphen Phase erscheint zunächst die (nematische oder) Schlierenphase, und dann weiter die (smektische oder) Pockenphase. Aufwärts dagegen, wofern man von der kristallin-festen Phase ausgeht, wird die smektische Phase übersprungen. — Dem geht das Röntgenbild durchaus parallel. Die in Abb. 9 mitgeteilten Aufnahmen zeigen bei $118/120^{\circ}\text{f.}$ und 85°f. den relativ verwaschenen Halo ohne die engen scharfen Ringe, während sich diese bei 75°f. und noch mehr bei 65°f. deutlich bemerkbar machen, das Entstehen der smektischen Phase anzeigend. Gleichzeitig wird der Halo, wie ein Blick auf die Abb. zeigt, wesentlich schärfer.

Z7) Die Substanz soll nach dem vorn angegebenen Schema drei kr.-fl. Phasen haben. Ich fand aber o. scharfe Übergänge nur bei 137° für fest/II und 153° für II/I, schließlich den Übergang in die isotrope Phase

1) Diese »Pocken« sind von Vorländer in seinem Buche eingehend beschrieben und abgebildet (Fig. 3. 30—35). Sie sind für einen geübten Beobachter keinesfalls mit Luftbläschen zu verwechseln.

bei 162° . Den Punkt bei 146° habe ich nicht feststellen können. Dem entspricht das Röntgenbild, das bis 135° ein DebyeBild ergibt, darnach aber bei 139° sogleich einen Halo mit engen sch. R. Fallend bleibt der Halo bis 109° verfolgbar, also eine Unterkühlung bis 30 Grad beweisend.

Anhangweise sind dann noch zwei andere, vorn in das Verzeichnis mit aufgenommene Substanzen untersucht, die an Stelle der Zimtsäure- die Benzoessäuregruppe enthalten, besonders darauf, ob sie auch den w. sch. R. ergeben, was sie aber beide nicht tun.

B1) Dieser Körper hat nur eine, und zwar die smektische oder Pockenphase. Im Gebiet zwischen 114° und 122° erscheint st. und f. ein sehr verwaschener Halo mit engen sch. R., die oberhalb 122° zwar nicht ganz verschwinden, aber verwaschen werden.

B2) Hat zwei kr.-fl. Phasen, für deren Grenzen ich dieselben Temperaturen gefunden habe wie Vorländer: 66° für fest/II, 77° für II/I und 95° für I/am. Die Substanz verhält sich wie Z7, ergibt weder st. noch f. den w. sch. R., sondern einen recht verwaschenen Halo, zeigt aber auch erheblich Unterkühlung, erst bei 45° f., also 20 Grad unter dem Schmelzpunkt findet sich ein DebyeBild. Die Aufnahmen zeigen scharfe enge Ringe bei 66° f. und bei 55° f.

Zusammenfassende Übersicht.

Für die Verwendung des bislang geschilderten und bildlich z. T. wiedergegebenen Beobachtungsmateriales zum Zwecke der Diskussion über die Anzahl der »Phasen« sowie zur Erklärung des w. sch. Ringes ist es zweckmäßig, eine weitere schematische Darstellung zu geben, auf welcher die o. und r. Beobachtungen gebietsmäßig und in übersichtlicher Weise dargestellt sind (Tab. II). Dabei sind die Phasengrenzen ohne Rücksicht auf ihre absolute Höhe untereinander gerückt und die Umwandlungstemperaturen hingeschrieben. Jedoch sind meine eigenen Beobachtungen benutzt, wobei den Temperaturen, die steigend und fallend nicht immer genau übereinstimmen, eine Unsicherheit von etwa 2 Grad zugestanden werden muß, was ja im Hinblick auf die hier behandelte Frage keine Rolle spielt. Aber auch die Zahl der Phasen ist anders, als bei Vorländer angegeben. Sie verringert sich bei Z5 und Z6 auf drei (weshalb die niederste »Phase« mit III bezeichnet wird). Befiederung und Spitze der Pfeile bedeuten Anfang und Ende eines Gebietes. Wo die Röntgenaufnahmen keine scharfe Begrenzung mit der Temperatur aufweisen, ist die senkrechte Phasengrenzlinie unterbrochen. Im Unterkühlungsgebiet ist die Abhängigkeit des Phasenwechsels von Zufällig-

Tabelle II.

	<i>fest</i>	<i>smektisch</i>		<i>nem.</i>	<i>am.</i>
	<i>fest</i>	III	II	I	<i>am.</i>
Z3	$\left. \begin{array}{l} st. \\ f. \end{array} \right\} \begin{array}{l} \begin{array}{c} \text{---} \rightarrow \text{---} \\ \text{---} \leftarrow \text{---} \end{array} \end{array}$	$\begin{array}{c} 78 \\ - \end{array}$	$\begin{array}{c} 110 \\ - \end{array}$	$\begin{array}{c} 154 \\ 154 \end{array}$	$\begin{array}{c} 158 \\ 158 \end{array}$
Z5	$\left. \begin{array}{l} st. \\ f. \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{---} \rightarrow \text{---} \\ \text{---} \leftarrow \text{---} \end{array}$	$\begin{array}{c} 147 \\ - \end{array}$	$\begin{array}{c} 177 \\ - \end{array}$	$\begin{array}{c} 207 \\ 207 \end{array}$	$\begin{array}{c} 214 \\ 214 \end{array}$
Z6	$\left. \begin{array}{l} st. \\ f. \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{---} \rightarrow \text{---} \\ \text{---} \leftarrow \text{---} \end{array}$	$\begin{array}{c} 178 \\ - \end{array}$	$\begin{array}{c} 2 \\ - \end{array}$	$\begin{array}{c} ca 280 \\ ca 280 \end{array}$	$\begin{array}{c} > 300 \\ ? \end{array}$
Z1	$\left. \begin{array}{l} st. \\ f. \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{---} \rightarrow \text{---} \\ \text{---} \leftarrow \text{---} \end{array}$	$\begin{array}{c} 108 \\ (93) \end{array}$		$\begin{array}{c} 118 \\ 118 \end{array}$	$\begin{array}{c} 139 \\ 139 \end{array}$
Z2	$\left. \begin{array}{l} st. \\ f. \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{---} \rightarrow \text{---} \\ \text{---} \leftarrow \text{---} \end{array}$	$\begin{array}{c} 130 \\ (125) \end{array}$		$\begin{array}{c} 163 \\ 163 \end{array}$	$\begin{array}{c} 190 \\ 190 \end{array}$
Z7	$\left. \begin{array}{l} st. \\ f. \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{---} \rightarrow \text{---} \\ \text{---} \leftarrow \text{---} \end{array}$	$\begin{array}{c} 137 \\ - \end{array}$		$\begin{array}{c} 153 \\ 153 \end{array}$	$\begin{array}{c} 162 \\ 162 \end{array}$
B2	$\left. \begin{array}{l} st. \\ f. \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{---} \rightarrow \text{---} \\ \text{---} \leftarrow \text{---} \end{array}$	$\begin{array}{c} 66 \\ - \end{array}$		$\begin{array}{c} 77 \\ 77 \end{array}$	$\begin{array}{c} 95 \\ 95 \end{array}$
B1	$\left. \begin{array}{l} st. \\ f. \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{---} \rightarrow \text{---} \\ \text{---} \leftarrow \text{---} \end{array}$	$\begin{array}{c} 114 \\ - \end{array}$			$\begin{array}{c} 122 \\ 122 \end{array}$
Z4	$\left. \begin{array}{l} st. \\ f. \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{---} \rightarrow \text{---} \\ \text{---} \leftarrow \text{---} \end{array}$			$\begin{array}{c} 96 \\ 78^*) \end{array}$	$\begin{array}{c} 124 \\ 124 \end{array}$

*) Übergang *nem.* \leftrightarrow *sm.*, *st.* und *f.* nur im Unterkühlungsgebiet.

keiten durch Strichelung des Pfeiles angedeutet. Die Gebiete, in denen die engen Ringe zu finden sind, sind zusammen als »smektisch« bezeichnet, die höheren als »nematisch«, bzw. »amorph«.

Diskussion des w. sch. R. und seiner Entstehung.

Die Vorländerschen Substanzen sind nun im chemischen Aufbau einander so ähnlich, daß der Versuch unternommen werden muß, ihr kr.-fl. Verhalten in enge Parallelität zu bringen. Wenn auch einerseits die in der Tab. II sich aufdrängenden Verschiedenheiten von vornherein als schwierig empfunden werden, so ermutigt doch andererseits der bei mehreren davon auftretende w. sch. R. zu einem solchen Unterfangen. Dieser Versuch wird unterstützt durch den Wegweisenden, vorn nur angedeuteten Umstand der Gleichheit des w. sch. R. ohne Rücksicht auf die Art der Substanz.

Es zeigt sich nämlich, daß der w. sch. R. bei allen Substanzen, wo er überhaupt zu finden ist, immer den gleichen Durchmesser aufweist, innerhalb der hier möglichen Meßgenauigkeit¹⁾. Dies ist in der Tab. III aufgezeigt. Die Abweichungen betragen höchstens 3% und sind durch die nicht immer ganz exakte Zentrierung des Bleitragers in der Heizkamera zu erklären. — Aus der Tabelle kann gleichzeitig eine Konstanz des Durchmessers des w. sch. R. auch bei recht großen Temperaturunterschieden abgelesen werden, doch darf dieses Ergebnis in Anbetracht der lediglich mit Maßstab vorgenommenen Messung nicht überschätzt werden.

Bereits in der früheren, zusammen mit A. H. Krummacher angefertigten Arbeit²⁾ haben wir den Ursprung dieser Interferenz als von einer kreuzgitterartigen Anordnung der langgestreckten Molekeln herührend angenommen. Diese Erklärung halte ich auch jetzt noch aufrecht. Man kann die Anordnung bezeichnen als die »dichteste räumliche Stäbchenpackung«. Eine solche, wenn auch mit monokliner Neigung der langen Molekelachse, ist schon für den festen Zustand wahrscheinlich, wie sich aus vorläufigen Berechnungen der gewonnenen Debye-bilder ergibt, und wie es in Analogie mit zahlreichen anderen organischen Substanzen zu erwarten ist. Der Übergang aus dem festen in den kr.-fl. Zustand besteht dann darin, daß sich die Bindungen an den langen Enden der Molekeln lösen und diese sich zu den smektischen Schichten aufrichten. Ob bis zur Orthogonalität, bleibe dahingestellt, jedenfalls sind aber die Ringdurchmesser der innersten, von den langen Dimensionen

1) Es wurde nur mit dem Maßstab gemessen, nicht photometriert.

2) Herrmann, K. und Krummacher, A. H., Z. Kristallogr. 81 (1932) 317.

Tabelle III.

Substanz	Temperatur	Kamera	Durchmesser d. w. sch. R. *)	d_{Bragg}
Z1	98 f.	R	27,0	4,25
Z1	95 f.	R	27,0	4,25
Z1	87 f.	R	27,0	4,25
Z1	75 f.	R	28,0	4,12
Z1	75 f.	R	27,8	4,14
Z2	118 f.	L	27,8 ⁺	4,14
Z3	83 st.	R	28,0	4,12
Z3	113/114,5 st.	R	27,5	4,18
Z3	117/118,5 st.	R	28,0	4,12
Z3	113,5 f.	R	26,8	4,28
Z3	107,5 f.	R	27,0	4,25
Z3	80 f.	R	27,0	4,25
Z3	75 f.	R	27,0	4,25
Z5	154/156 st.	R	27,2	4,23
Z5	152 st.	L	27,0 ⁺	4,25
Z5	150 st.	L	27,0 ⁺	4,25
Z5	173,5 st.	L	27,1 ⁺	4,24
Z5	179,5/181 st.	L	27,0 ⁺	4,25
Z5	184 st.	L	27,0 ⁺	4,25
Z5	183 f.	L	27,0 ⁺	4,25
Z5	172 f.	L	27,0 ⁺	4,25
Z5	135 f.	L	27,0 ⁺	4,25
Z5	123 f.	L	27,0 ⁺	4,25
Z6	180 st.	R	27,1	4,24
Z6	190 st.	R	27,1	4,24
Z6	100 f.	R	26,9	4,25
Z6	171 f.	R	27,1	4,24
Z6	146/151 f.	R	27,0	4,25

*) Die mit + bezeichneten Durchmesser sind bereits auf den Abstand der Kamera »R« umgerechnet.

hervorgerufenen Interferenzen, die engen sch. R., im festen Zustand immer größer, als in den kr.-fl.

Es scheint mir aber zweckmäßig, diese Vorstellung um ein Geringes zu erweitern. Man weiß nach den Untersuchungen von A. Müller¹⁾ an normalen Paraffinen in der Nähe des Schmelzpunktes, daß von der mit steigender Temperatur sich auf die 2×3 Freiheitsgrade verteilenden Energie derjenige Anteil eine Besonderheit bewirkt, der auf die Oscillation um die lange Achse entfällt. Hier ist nämlich das Trägheitsmoment so klein, daß die Oscillation früher, als bezüglich der anderen Achsen den Winkel von + und -180° erreichen wird, was praktisch einer Rotation

1) Müller, A., Proc. Roy. Soc. A. 138 (1932) 514.

gleich wird und vermutlich in diese übergeht. Für ein solches Verhalten bietet der Bau unserer Substanzen die gleiche Möglichkeit, und diese Rotation, welche das Aufschmelzen an den langen Enden sowie die Aufrichtung der Molekeln beim Übergang in die smektische Phase als verständliche Folge erscheinen läßt, gleicht auch seitliche Ungleichheiten der Molekeln der verschiedenen Substanzen aus, ohne welchen Ausgleich die Übereinstimmung im Röntgenbilde schwerer zu verstehen wäre. Die Molekeln sind somit praktisch Rotationscylinder und wir können den Zustand als »dichteste Cylinderpackung« ansprechen, die als allerdichteste hexagonalen Habitus haben wird. Hierbei besteht translatorische Identität nur bezüglich der Ebene senkrecht zu den Cylinderachsen. Denn wenn auch parallel zu diesen translatorische Identität vorhanden wäre, so hätte man dreidimensionale Ordnung, was das Röntgenbild verneint. Die Gebilde sind also Kreuzgitter, bei denen das langgestreckte Gitterelement (Molekül) senkrecht zur Kreuzgitterebene steht. Es können nur die Interferenzen ($hk0$) auftreten, zu deren Berechnung die quadratische Form anzuwenden ist:

$$\sin \vartheta/2 = \lambda \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + hk/a} \cdot \sqrt{3}$$

da der Index l stets gleich 0 ist¹⁾. Die Ebene mit dem größten Abstand, die also die Interferenz mit dem kleinsten Ablenkungswinkel ergibt, ist die Ebene (100). Mit den Dimensionen meiner Apparatur und dem Durchmesser des w. sch. R. von 27 mm errechnet sich ein Ebenenabstand von 4,25 Å und aus diesem ein Cylinderdurchmesser von 4,91 Å.

Diese Größe stimmt recht gut überein mit den Dimensionen, die für die Breite des Benzolringes z. B. aus Anthracen gefunden wird²⁾, nämlich 5 Å. Offenbar beansprucht aber bei allen hier untersuchten Substanzen der Benzolring den größten Raum.

Diese Anordnung würde eine von denen sein, die in einer der 80 »ebenen Raumgruppen« zu verwirklichen wäre³⁾. Um nur eine zu nennen, ginge dies z. B. in der ebenen R. G. \mathbb{C}_6^I , Lage 00u, Eigensymmetrie C_6 , welche letztere wohl für einen Rotationscylinder als nicht zu hoch zu bezeichnen ist. In der Systematik von C. Hermann⁴⁾ hat diese Anordnung solcher gegeneinander verschobener und verdrehter Netzebenen-

1) S. hierzu: Herrmann-Krummacher l. c.

2) Vgl. z. B. die Fig. 100 auf S. 163 in Bragg, W. H. und Bragg, W. L., The Crystalline State, welcher ein Maßstab beigegeben ist.

3) Alexander, E. und Herrmann, K., Die 80 zweidimensionalen Raumgruppen. Z. Kristallogr. 70 (1929) 328.

4) Hermann, C., Die Symmetriegruppen der amorphen und mesomorphen Phasen. Z. Kristallogr. 79 (1934) 186.

stücke die Bezeichnung P_1P_0R (S. 203). Bei der Aufzählung der möglichen Interferenzen ist allerdings die von mir hier für den w. sch. R. verlangte Erklärungsmöglichkeit nicht berücksichtigt, er soll ja vom Querabstand der Molekeln herrühren. Dagegen würde die Anordnung RRD solche Reflexe erzeugen, wie sie hier auftreten (Ketten von Molekeln, die eine »Ebene in einem regelmäßigen Translationsnetz durchsetzen«). Doch kann diese Anordnung RRD nicht gleichzeitig die engen scharfen Ringe erklären, es sei denn, daß das Röntgenbild nicht »homogen« wäre, d. h. daß die auftretenden Interferenzen nicht von denselben Volumenelementen herrühren.

Dieser Einwand ist an sich nicht unberechtigt, da man weiß, welcher großen Einfluß die Grenzschichten auf die kr.-fl. Substanzen ausüben. Es war daher durchaus denkbar, daß z. B. die engen sch. R. von Stellen an der Wandung des Bleiloches, der w. sch. R. aber von zentralen Partien herrühre. Zur Klärung dieser Frage habe ich ein besonderes Experiment angestellt: Aus einem Haardraht aus Silber von 0,05 mm wurde ein Knäuel von der Größe des Bleiloches gebildet und in dieses eingepreßt, so daß nun ein Vielfaches der vorherigen Oberfläche seine Wirkung auf die dann nachher eingeschmolzene Substanz ausüben mußte. Es zeigte sich aber — $Z5$ bei 160° st. — kein Effekt, der in der Vergrößerung der Intensität der engen sch. R. gegenüber dem weiten zu erwarten gewesen wäre, und ich muß schließen, daß das Röntgenbild »homogen« ist. Daher ist die Anordnung RRD auszuschließen.

Jedoch tritt eine andere gewichtige Schwierigkeit auf. Diese besteht in der Überlegung, daß bei dieser Erklärung der Interferenz auch noch andere Interferenzen zu erwarten wären, nämlich die nächsten (110) und (200). Sie müßten Durchmesser von 52 mm und 65,5 mm haben. An diesen Stellen ist aber auch bei längster Exposition nichts zu entdecken, obwohl sie von seiten der Apparatur am Auftreten nicht behindert sind. Auf den mit Hexamethylentetrammin gemachten Eichaufnahmen finden sich noch mehrere Linien weiter außerhalb. — Nun ist aber über die Intensitätsfaktoren, die hier anzuwenden wären, nichts bekannt. Verwendet man den bei den echt kristallinen Körpern gebräuchlichen Lorentz- und Polarisationsfaktor, so würde bei den genannten Reflexen die Intensität dreimal bzw. fünfmal kleiner sein, als bei (100). Doch reicht dies wohl nicht ganz aus, um das Nichtauftreten der beiden Interferenzen zu erklären, und man muß den Temperaturfaktor zur Hilfe nehmen, der ja eine Exponentialfunktion ist, mit dem Ablenkungswinkel im Exponenten.

Die gleiche Schwierigkeit trifft die einzige hier noch diskutierbare Anordnung, die eine einzige Röntgenperiode ergeben würde, die Anordnung *SSR* nach C. Hermann: »Alle Molekeln sind in äquidistanten Ebenen willkürlich verteilt«. Sie ist allerdings, wie oben *RRD*, wegen der Unmöglichkeit, auch die engen sch. R. »homogen« hervorzubringen, ausgeschlossen. Und auch sie müßte den Reflex in zweiter Ordnung wiederholen.

Das gilt überhaupt für jede denkbare periodische Anordnung, und das Nichtauffinden der zweiten Ordnung bei meinen Aufnahmen bildet eine allgemeine interferenztheoretische Schwierigkeit, die wohl nur in Richtung der oben eingeschlagenen Gedankengänge zu überwinden ist.

Bei alledem erscheint das Bild von der hexagonalen dichtesten Cylinderpackung als das wahrscheinlichste. Überhaupt muß doch der w. sch. R. unbedingt mit den Querdimensionen der Molekeln in Verbindung gebracht werden, ein anderer Interferenzabstand gleicher Größe ist nicht aufspürbar. Dies Bild wird überdies noch gestützt durch das offensichtlich kontinuierliche Übergehen des w. sch. R. in den Halo. Von diesem weiß man durch Röntgenaufnahmen, die von magnetisch ausgerichteten Objekten hergestellt waren und Aufspaltung des Halos zu Sicheln ergaben, daß er von dem Querabstand der Molekeln herrührt, die in statistischer Unordnung nebeneinander liegen¹⁾.

Diskussion der allmählichen Verwischung des w. sch. R. und deren Ursache.

Die Ergebnisse der früheren Arbeit²⁾ hatten dazu geleitet, den w. sch. R. einerseits und den Halo andererseits — beide begleitet von den engen sch. R. — als das spezifische Röntgenbild je einer besonderen Phase anzusprechen. Der ersten, tiefertemperierten Phase war die hexagonale dichteste Cylinderpackung, der höhertemperierten die statistische Unordnung innerhalb der smektischen Ebenen zugeschrieben worden. Die Trennung beider Gebiete machte sich durch eine optische Veränderung bemerkbar, die als Grenze zwischen zwei Phasengebieten angesehen werden konnte. Dabei war angenommen worden, daß diesem o. Phasensprung eine analoge plötzliche Änderung des Röntgenbildes entspreche. Die in der vorliegenden, die Erscheinung des w. sch. R. weiter verfolgenden Arbeit gemachten Beobachtungen und erzielten Röntgenbilder veranlassen jedoch dazu, zu den erwähnten Schlüssen in einigen Punkten Zusätze zu machen.

1) Herrmann, K., Ergebnisse der techn. Röntgenkunde II. 1934, S. 23.

2) Z. Kristallogr. 81 (1932) 317.

Zunächst zeigen die Substanzen Z5, Z6 und die neu hinzugenommene Z3, daß der Übergang des w. sch. R. in den Halo gar nicht so sprungartig vor sich geht, wie man das bei einer Phasengrenze eigentlich zu erwarten hätte. Sodann zeigt sich, daß bei Z3 eine sichtbare Veränderung des Röntgenbildes erst bei einer um etwa 8° höheren Temperatur bemerkbar wird, so daß oberhalb und unterhalb der o. sichtbaren Grenze (bei 110°) zunächst dasselbe Röntgenbild erhalten wird. Bei Z5 ist die Temperaturspanne nur klein, aber sonst ist die Erscheinung die gleiche. Ganz wesentlich ist aber, daß bei Z6 in einem Temperaturgebiet, wo das Röntgenbild die allmähliche Verwaschung aufweist — um 190° — 200° — ein o. Vorgang nicht zu bemerken ist, insbesondere kein disrupter. (Weder Vorländer noch ich haben in diesem Gebiet etwas Derartiges wahrnehmen können.)

Man kann bei Z6 seine Zuflucht zu der Erscheinung der (physikalischen) Pseudomorphose, wie sie bei echten Kristallen auftritt, nehmen. Diese ist ja eine optische Täuschung: Das Gebilde behält seine Form bei, während die Struktur schon eine andere ist. Gerade diese Strukturänderung kann und muß aber die Röntgenuntersuchung aufdecken, und zwar an dem Punkte, wo sie tatsächlich stattfindet. Bei Z3 und Z5 aber sind Überlegungen vom Begriff der Pseudomorphose her nicht angängig, denn hier bemerkt man ja die o. Veränderung bei tieferen Temperaturen, als da, wo das Röntgenbild eine Veränderung aufzeigt.

Man kann übrigens — wenigstens ist mir das bei Z3 geglückt — den o. Veränderungspunkt (bei 110°) »pseudomorphotisch« verdecken. Bei frischem, d. h. vorher noch nicht geschmolzen gewesenen Präparat, sieht man hier eine recht deutliche Veränderung. Die Pseudomorphose aus dem festen Zustand hat hier ihr Ende, die Stücke, deren Weichheit durch den Draht nachweisbar ist, sintern zusammen und verschmelzen miteinander, bis das Ganze einen flachen, zusammenhängenden Tropfen bildet, dessen Form von der Schwere und der Benetzung der (Glas-) Unterlage bestimmt wird. Läßt man dann sogleich abkühlen und erhitzt von neuem, so ist der vorher so deutliche Punkt bei 110° nun kaum zu erkennen, denn es tritt keine Bewegung ein, die Pseudomorphose vom festen Zustand her erstreckt sich jetzt weiter. Man kann aber auch bei so geschmolzenen Proben den Punkt wieder gut erkennbar machen, wenn man ein davon abgetrenntes Stück vor dem Anwärmen in einer Lage aufstellt, die der vorangegangenen Lage beim Erkalten nicht entspricht, denn dann beginnt das Stück gegen 110° der Schwere folgend langsam zu zerfließen. — Überhaupt hat man mehr den Eindruck des Beginnes einer Veränderung, die sich über ein weites Temperaturgebiet erstreckt.

Es erhebt sich nun die Aufgabe, die Verwaschung des w. sch. R. überhaupt, sowie den Umstand zu erklären, daß dieser Vorgang so allmählich verläuft.

Man muß doch wohl annehmen, daß am Ende des Temperaturbereiches, also vor Beginn der nematischen Phase, ein Zustand erreicht ist, wie ihn Friedel verlangt: Die Moleküle sind, in Unordnung nebeneinander, aufgerichtet innerhalb der »smektischen« Ebenen angeordnet. Das Beweismaterial ist hier dasselbe, wie bei Friedel: Enge scharfe Ringe um den Durchstoßpunkt, die ungefähr den Längen der Molekeln entsprechen, und der Halo, der dem Querabstand zukommt. Nach dieser Annahme befindet sich die Substanz am Ende dieses Temperaturgebietes in einem Zustand (ungeordnet), der von dem am Anfang (geordnet) soweit unterscheidbar ist, daß die Anwendung des Begriffs »Phase« für jeden dieser Zustände sicherlich zulässig ist. Was aber fehlt, ist der dem Phasenbegriff sonst zukommende Sprung an der einen Grenze. Dieser wird ja nun röntgenographisch auch nicht gefunden, und für das, was o. zu sehen ist, muß anderswie eine Erklärung gesucht werden.

Nun findet der bei echten isotropen Flüssigkeiten auftretende Halo seinen Ursprung in der statistischen Unordnung der beugenden Molekeln, d. h. in dem Fehlen einer Periodizität in der Massenverteilung. Jedoch können auch noch andere Ursachen trotz periodischer Anordnung der Materie die Schärfe der Interferenzlinien beeinträchtigen, bzw. ganz aufheben. Zuerst sind hier Abweichungen von dieser Periodizität zu nennen, sog. »Gitterstörungen«, die durch äußere mechanische Kräfte, aber auch durch andere Ursachen hervorgerufen werden können¹). Eine weitere Ursache der Verwaschung sonst scharfer Interferenzlinien findet sich in der Kleinheit der »Kristallite«. Zur Zeit kann man überhaupt aus dem im Röntgenbild erscheinenden Halo allein nicht angeben, ob er von einem im strengen Sinn amorphen Körper oder von einem Haufwerk sehr kleiner Teilchen herrührt. Der Grad der Verwaschung, also etwa die Halbwertsbreite der Photometerkurve, als Maß dafür, ist nicht maßgebend. So erhielt Katz von Perhydrinden und Cyclooctanon recht scharfe Halos²), während Hofmann und Wilm andererseits bei sehr fein verteilter Aktivkohle außerordentlich große Halbwertsbreiten messen konnten³). Bekanntlich hat diese Unmöglichkeit, die Herkunft des Halos im angedeuteten Sinne angeben zu können, dazu

1) Nähring, E., Z. Physik. **93** (1935) 197.

2) Katz, R., Z. angew. Ch. **41** (1928) 329. Fig. 6 und 13.

3) Hofmann, U. und Wilm, D., Z. physik. Chem. (B) **18** (1932) 404.

geführt, auch für echte isotrope Flüssigkeiten eine in kleinen Bereichen bestehende Ordnung anzunehmen¹⁾).

Der allmähliche Übergang des geordneten in den ungeordneten Zustand, den die Verwaschung andeutet, läßt sich nun herleiten sowohl aus der Begründung des Halos durch die (Friedelsche) Unordnung innerhalb der smektischen Ebenen, als auch durch die Hypothese der Gitterstörung und Teilchenzerkleinerung.

Bei Zugrundelegung der ersten Ursache muß man sich vorstellen, daß gewisse Bereiche noch die Ordnung der hexagonalen dichtesten Cylinderpackung haben, während andere schon in die Friedelsche Unordnung geraten sind. Damit wird das Röntgenbild als nicht »homogen« angesprochen. Die Zunahme der Verwaschung ist dann als eine Vergrößerung der ungeordneten Bereiche auf Kosten der geordneten zu deuten. Während des Überganges, jedoch nur so lange dieser dauert, ähnelt der Zustand der Vorstellung der »Schwarm«hypothese, und bei Annahme dieser Deutung der diesbezüglichen Röntgenbilder, spräche der Befund eigentlich mehr gegen diese Hypothese als allgemeine, denn für sie²⁾. Für die nicht geordneten Bereiche muß die Unterbringung in smektischen Ebenen gefordert werden, da die engen sch. R. bis zur Grenze gegen die nematische Phase erhalten bleiben, ohne daß sich ihre Intensität in auffallendem Maße ändert.

Das Nachhinken des Röntgenbildes gegenüber dem o. Befund ließe sich dann so erklären, daß die Menge des ungeordneten Bestandteiles anfänglich noch zu gering ist, um sich im Röntgenbild bemerklich zu machen, während sich die noch erhaltenen geordneten Anteile in dem jetzt sicher weniger zähen Medium der anderen leichter bewegen können, was man o. aber wahrnimmt.

So anschaulich diese Vorstellung ist, so ist doch vom Standpunkt der strukturellen Phasendefinition eine Schwierigkeit darin zu erblicken, daß hier endliche zusammenhängende Bereiche mit Ordnung gleichzeitig mit solchen voller Unordnung vorhanden sein sollen, und dies nicht in einem Temperaturpunkt, wie dem Tripelpunkt einer reinen Komponente, sondern in einem ausgedehnten Temperaturintervall. Zur Erklärung der Homogenität dieses Systems brauchte man wesentlich größere Definitionsvolumina, als das sonst erforderlich ist³⁾.

1) »Cybotaktischer« Zustand. Stewart, Rev. of modern Physics 2 (1930) 116.

2) Siehe die Erörterung hierüber im Sonderheft der Z. Kristallogr. 79 (1934). Besonders die Artikel Ornstein, Oseen, Ostwald, Wo., sowie die allgemeine Diskussion darüber. Die Schwarmvorstellung wird übrigens von Herrn Ornstein anscheinend nur für die nematische Phase postuliert (s. a. a. O. S. 314).

3) S. hierzu Ewald, P. P., Z. Kristallogr. 79 (1934) 299 ff.

Auch die andere Deutung mit Hilfe des Auftretens von Gitterstörungen und Teilchenzerkleinerung ist nicht ohne Schwierigkeit, wenngleich der Homogenitätseinwand gegen sie nicht gemacht werden kann.

Eine allmähliche, mit der Temperatur ansteigende Gitterstörung kann hervorgebracht werden sowohl durch vermehrte Oscillation um die zur langen Achse senkrechten Richtungen, als auch durch verstärkte Translationsbewegung in seitlicher Richtung, d. h. parallel zu der smektischen Ebene.

Der zuerst genannten Bewegung, Oscillation um die kurzen Achsen, ist eine gewisse Grenze gesetzt. Die Substanzen gehen ja sämtlich aus dieser Phase bei Temperatursteigerung zunächst in die nematische Phase über. Von dieser weiß man aber mit Gewißheit, daß hier die Molekeln parallel zueinander stehen, wenn auch mit einiger Streuung und nicht mehr in Ebenen. Zu einem so weitgehenden Anwachsen der Störung, daß ein regelloses, statistisch ungeordnetes Durcheinanderliegen der Molekeln eintritt, kann also in diesem Phasengebiet die vermehrte Oscillation nicht führen. Überdies müßte sich das durch Eintreten optischer Isotropie bemerkbar machen. Von dieser Ursache allein die zunehmende Verwaschung erklären zu wollen, scheint also nicht angängig, und es muß wohl auch die an zweiter Stelle genannte Bewegung, die Translationparallel zur smektischen Ebene herangezogen werden, die in der Grenze schon allein genügen würde, um den Friedelschen Zustand hervorzubringen.

Bei Zulassung beider Bewegungen aber scheint es gerechtfertigt, auch die zweite Ursache der Verwaschung, die Teilchenzerkleinerung, als vorhanden anzunehmen. Es ist doch wahrscheinlich, daß die erwähnten Gitterstörungen nicht vor sich gehen werden, ohne eine Zerkleinerung größerer Aggregate im Gefolge zu haben. Während man bei dreidimensional geordneten Kristallen wohl damit rechnen kann, daß auch bei Störungen des Gitters der Zusammenhalt der Bereiche bis zu einem gewissen Grade gesichert ist, liegt es nahe, für unsere Substanzen in der smektischen Anordnung in Ebenen anzunehmen, daß die mit steigender Temperatur zunehmende Gitterstörung auch die Zertrümmerung größerer Bereiche zu kleineren im Sinne einer »Mosaik«textur zur Folge hat. Es fehlt ja hier im Gegensatz zu dreidimensional geordneten Gebilden an Gitterkräften oberhalb und unterhalb der smektischen Ebenen.

Für das Vorhandensein beider Vorgänge sind Anzeichen vorhanden. So deutet z. B. die an der unteren Grenze des kr.-fl. Gebietes auftretende Texturierung des w. sch. R. Teilchenvergrößerung an (Z3 und Z1). Bei Temperatursteigerung wird der Ring wieder gleichmäßig angefüllt, Teilchenzerkleinerung anzeigend. — Andererseits zeigt eine (bei Z4 und

Z1 vorgenommene) exaktere Photometrierung, daß der Durchmesser des Halos mit steigender Temperatur eine merkliche Abnahme erfährt. Dies ist mit zunehmender Gitterstörung zu erwarten, da ja dadurch der mittlere Abstand der Molekeln eine Vergrößerung erfährt.

Auch mit dieser Hypothese der Teilchenzerkleinerung in Folge von Gitterstörungen läßt sich die Gesamtheit der beschriebenen o. und r. Beobachtungen begreifen. Die o. gefundenen Veränderungspunkte bei 110° für Z3 und von 178° für Z5 sind dann eben die Temperaturen, bei denen die mittlere Teilchengröße so klein geworden ist, daß die Stücke jetzt als Ganzes an der Temperaturbewegung teilnehmen, und die Substanz äußeren Kräften, wie der Schwere und der Oberflächenwirkung folgen kann. Diese Punkte brauchen nicht notwendig mit denen zusammenzufallen, bei welchen sich im Röntgenbild die Verwaschung bemerkbar zu machen beginnt.

Die beiden hier erörterten Hypothesen zur Erklärung der beobachteten allmählichen Verwaschung des w. sch. R. haben das Gemeinsame, daß sie von einer bestimmt definierten Anordnung, die als »Phase« zu bezeichnen ist, kontinuierlich zu einer anderen, gleichfalls als »Phase« gekennzeichneten, bestimmten Anordnung überführen. Es fehlt also hier der sonst vorhandene »Sprung«, und das, was o. beobachtet wird, muß auf die eine oder die andere Weise erklärt werden.

Es fragt sich, ob eine Entscheidung zwischen den beiden Verwaschungshypothesen auf experimentellem Wege möglich ist, was für den Zweck der vorliegenden Arbeit, die Dreizahl von kr.-fl. Phasen festzustellen nicht in erster Linie notwendig erscheint. Das ist wohl nicht unmöglich, denn bei der »Störungs- und Zerkleinerungshypothese« müßte sich im Röntgenbild ein Unscharfwerden von den Rändern des w. sch. R. her anzeigen, während nach der »Auflösungshypothese« (anfänglich) eine Überlagerung des scharf abgegrenzten w. R. über den Halo zu erwarten wäre. Aus dem bisherigen Material läßt sich das aber wohl nicht mit Sicherheit entscheiden. Freilich scheint mir eine Mehrzahl der mitgeteilten (und anderen) Photogramme mehr für die erstgenannte Hypothese zu sprechen (Fig. 1, Z3 $117^\circ/118^\circ$ st., $123^\circ/124^\circ$ st., Fig. 6a, Z5 184° st.; Fig. 7, Z6 199° st. und Fig. 8, Z4 98° f. u. a.), und im allgemeinen ist die Schwärzungsteilheit der Halos überhaupt auffällig. Es ist aber zu bedenken, daß die Aufnahmen ohne Ni-Filter gemacht wurden, und zu dem ange deuteten Zweck müßte wohl eine Neuuntersuchung einer Substanz mit monochromatischem Licht erfolgen.

Durch beide Hypothesen wird aber die Möglichkeit gegeben, die hier untersuchten Vorländerschen Zimtsäuresubstanzen hinsichtlich ihres

kr.-fl. Verhaltens zusammenzufassen. Welche von den beiden Deutungen auch zutreffen mag, so zeigt doch jedenfalls das Röntgenbild eine kontinuierliche Veränderung, die sich (in fallender Richtung) in der zunehmenden Verschärfung des Halos ausdrückt, und bei Z3, Z5, Z6, Z1 und Z2 bis zum w. sch. R. ausreift. Der Umstand, daß sich bei den beiden anderen Substanzen, Z7 und insbesondere Z4, eine zunehmende Verschärfung des Halos gleichfalls erkennen läßt, macht für diese Substanzen die gleiche Tendenz wahrscheinlich, die nur deshalb nicht den gleichen Grad erreicht, weil hier die kristallbildenden Kräfte eher zur Kristallisation führen, als bei den anderen Substanzen. — Wenn bei Z1, Z2, Z4 und Z7 in steigender Richtung kein w. sch. R. gefunden wird, so besagt das eben nur, daß hier nach Auflösung des Kristallverbandes die Unordnung bzw. Kristallitkleinheit in der kr.-fl. Schmelze bereits zu groß ist, um den w. sch. R. zu ergeben. Das kommt gegenüber Z3, Z5 und Z6 auf eine nur quantitative, nicht qualitative Unterschiedlichkeit hinaus. In fallender Richtung, im Unterkühlungsgebiet, vermögen diese Verbindungen die vollständigeren Vorbilder teils völlig (Z1 und Z2), zum anderen Teil jedoch nicht vollständig zu erreichen (Z7 und Z4). — Die beiden *B*-Substanzen möchte ich, da der Halo bei ihnen viel verwaschener ist und bleibt, in diese Überlegung nicht mit einbeziehen.

Schluß: Durch die Auffindung der in der vorliegenden Arbeit wiedergegebenen und gedeuteten Interferenz, nämlich des w. sch. R., erfährt die Friedelsche Klassifizierung der kr.-fl. Zustände eine Erschütterung, die bestehen bleibt, auch wenn die oben gegebenen Deutungen bei fortschreitender Verbesserung unserer röntgenographischen Erkenntnisse durch andere ersetzt werden müßten. Unter allen Umständen verlangen scharfe Interferenzen eine periodische Anordnung der beugenden Materie. Friedel aber schreibt für die in den smektischen Ebenen — diese sind durch die engen sch. R. gesichert — angeordneten Moleküle in seitlicher Richtung Unordnung vor, indem jede andere Periodizität, als die normal zu den smektischen Ebenen bestritten wird. Die Möglichkeit einer solchen (Friedelschen) Anordnung im ganzen Temperaturbereich der smektischen Phase mancher kristallinen Flüssigkeiten soll nicht verneint werden¹⁾. Als Facit dieser Aufstellung bleibt aber dann doch eine Dreizahl von kr.-fl. Phasen, die zu klassifizieren sind: Smektisch mit Ordnung (Kreuzgitter), smektisch ohne Ordnung (Friedel) und nematische (oder Schlieren-) Phase. Die Zweizahl kann nicht aufrecht erhalten werden, was schließlich als eine Stütze von Vorländers Behauptung von mehr als zwei Phasen angesehen werden muß.

1) Vielleicht bei den *B*-Körpern.

Zusammenfassung.

1. Es wurden die im Eingang aufgezählten kr.-fl. Substanzen optisch und röntgenographisch bei steigender und fallender Temperatur verfolgt, insbesondere in der Nähe der optischen (o) Veränderungspunkte, bei denen Phasensprünge vermutet wurden.

2. Dabei trat bei drei Substanzen (Z3, Z5 und Z6) mit steigender Temperatur unmittelbar nach der festen Phase eine neuartige Interferenz auf, der weite scharfe Ring (w. sch. R.), dessen Herkunft dahin gedeutet wurde, daß sich die infolge der Temperaturbewegung praktisch cylindrischen Molekeln zu einer »dichtesten hexagonalen Cylinderpackung« innerhalb der »smektischen« Ebenen zusammengelegt haben.

3. Bei zwei weiteren Substanzen (Z1 und Z2) tritt diese Interferenz nur bei fallender Temperatur und im Unterkühlungsgebiet auf.

4. Bei höheren Temperaturen, vor dem Übergang in die »nematische« Phase bzw. temperaturabwärts bei Rückkehr aus dieser, ist diese Interferenz verwaschen, was eine Aufhebung dieser Ordnung anzeigt.

5. Demgemäß sind diesen Substanzen innerhalb des diesbezüglichen Temperaturbereiches auch durch den röntgenographischen Befund zwei kr.-fl. Phasen zuzuschreiben, so daß ihnen im ganzen, einschließlich der nematischen (oder Schlieren-) Phase drei kr.-fl. Phasen zukommen, also eine mehr, als die Friedelsche Begrenzung zuläßt.

6. Für die merkwürdige Tatsache, daß diese Verwaschung des w. sch. R. nicht sprunghaft, sondern allmählich vor sich geht, werden zwei Deutungen gegeben, die jedoch zum gleichen Endeffekt führen. Die bis jetzt gemachten, nicht monochromatischen Aufnahmen lassen keinen sicheren Entscheid zwischen den beiden Hypothesen zu. Doch scheint es angängig, im Anschluß an diese Deutungen die untersuchten Z-Substanzen bzgl. ihres kr.-fl. Verhaltens zusammenzufassen.

Die vorstehende Arbeit wurde mit Hilfe einer geldlichen Unterstützung der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft durchgeführt. Für die Überlassung der Substanzen sowie für dauernden wertvollen wissenschaftlichen Beirat bin ich Herrn Professor Vorländer zu ganz besonderem Danke verpflichtet.

Institut für Phys. Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Berlin.

Eingegangen den 15. Juli 1935.

Die Kristallstruktur des Tief-Cristobalits SiO_2 .

Von W. Nieuwenkamp in Utrecht.

Eine röntgenographische Untersuchung der von Professor Dr. P. Ramdohr gesammelten Cristobalite¹⁾ im Göttinger mineralogischen Institut hat außer der Auffindung der zweidimensionalen Strukturgebilde in den nach Tridymit pseudomorphen Kristallen (Cristobalite dritter Tracht Ramdohrs), worüber früher berichtet wurde²⁾, auch zu einer Strukturbestimmung der regulär ausgebildeten Kristalle erster Tracht geführt.

Die oktaederförmigen Kristalle sind bekanntlich sehr innig verzwilligt. Die tetragonalen (oder rhombischen) Individuen sind stets mit ihren Hauptachsen parallel zu den pseudokubischen Hauptachsen angeordnet, wie aus optischen Befunden zu schließen ist³⁾. Es ist befürchtet worden, daß diese Verzwilligung die Anwendbarkeit des Drehkristallverfahrens in Frage stellen würde; die erhaltenen Drehaufnahmen erwiesen sich aber als durchaus interpretierbar⁴⁾.

Indizierung der Drehdiagramme.

Betrachten wir das Drehdiagramm um $[004]_{\text{pseudokub.}}$ (Fig. 1). Was beim ersten Anblick wie eine Schichtlinie erscheint, zeigt sich bei näherer Betrachtung als aus zwei Schichtlinien zusammengesetzt, die sehr wenig in der Höhe verschieden sind. Bei den höheren Schichtlinien ist dies sehr deutlich zu sehen; der Äquator ist nicht verdoppelt. Diese Verdoppelung ist aus der Anordnung der Zwillingsindividuen sofort begreiflich. Parallel zur Drehachse weisen die verschiedenen Individuen verschiedene Elementarabstände auf. Die Aufspaltung in zwei Schichtlinien entspricht tetragonalen Symmetrie; für die eine Schichtlinie ist die Drehachse $[100]_{\text{tetrag.}}$ oder $[010]_{\text{tetrag.}}$, für die andere Schichtlinie $[001]_{\text{tetrag.}}$. Rhombische Symmetrie würde eine Aufspaltung in drei Schichtlinien ergeben. Zwar würde ein kleiner Unterschied der $[100]$ und $[010]$ -Achse sich leicht der Beobachtung entziehen, es gelingt aber die Indizierung des ganzen Diagramms mit den aus den Schichtlinienhöhen ermittelten A und C in der Form $\sin^2 \vartheta (hkl) = (h^2 + k^2) A + l^2 C$.

1) Ramdohr, P., Über die Blaue Kuppe bei Eschwege und benachbarte Basaltvorkommen. Diss. Göttingen 1919. Jahrb. preuß. geol. Landesanstalt 1919, Tl. I, Heft 2, 309. 2) Z. Kristallogr. 90 (1935) 377.

3) Mallard, Bull. Soc. franç. Minéral. 13 (1890) 175.

4) Die Drehdiagramme geben mehr Intensitätsdaten als das Pulverdiagramm. Der nur auf letzteres gegründete Vorschlag von Tom. W. I. Ba ¹⁾ Amer. J. Sci. 74 (1932) 97, zeigt sich hier als nicht zutreffend.

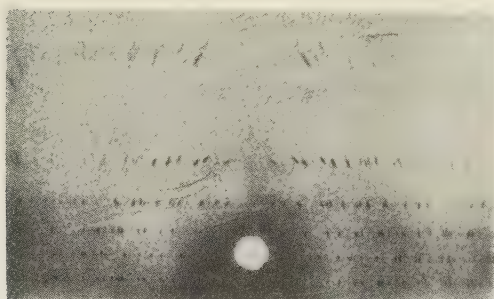


Fig. 1. Drehdiagramm an Cristobalit um eine pseudokubische Achse $[100]$ mit Aufspaltung der kubischen Pseudoschichtlinien in je zwei Schichtlinien entsprechend der tetragonalen Symmetrie. Von den drei Orientierungen $c_{\text{tetr.}} // [001]$, $// [010]$ und $// [100]$ geben die ersten zwei die kleinere, die letzte die etwas größere Schichtlinienhöhe ($a : c = 1 : 0,986$).



Fig. 2. Drehdiagramm um die pseudokubische Achse $[111]$. Die Höhenunterschiede der Reflexe der einzelnen kubischen Pseudoschichtlinien sind aus der tetragonalen Symmetrie zu erklären: Dem Achsenverhältnisse $a : c = 70 : 69$ gemäß bekommt die Drehachse die tetragonalen Indizes $[69\ 69\ 70]$, und die wirkliche Schichtlinienhöhe ist $3/208$ der pseudokubischen; eine Pseudoschichtlinie kann daher Höhen-schwankungen um ein vielfaches von diesem Betrag aufweisen. Zum Beispiel sieht man:

an der Stelle	die Reflexe	mit $\vartheta =$	auf der Schichtlinie Nr.
a	$\overline{1}35$; $5\overline{1}3$	$40^\circ 55'$; $40^\circ 35'$	74; 66
b	$\overline{1}35$; $5\overline{1}3$	» »	212; 204
c	423 ; $\overline{1}\overline{1}5$; $5\overline{1}\overline{1}$	$36^\circ 20'$ $35^\circ 15'$; $34^\circ 40'$	204; 212; 206

Die äußersten Reflexe von $Cu-K$ -Strahlung geben für die α_1 -Linie: $\vartheta(841) = 80^\circ 5'$, $\vartheta(408) = 82^\circ 20'$. Dies gestattet die genauere Festlegung: $A = 0,01198$, $C = 0,01235$. Mit der Wellenlänge für $Cu-K-\alpha_1 = 1,537 \text{ \AA}$ ergeben sich hieraus die Zelldimensionen:

$$\begin{aligned} a &= 7,02 \text{ \AA} \\ c &= 6,92 \text{ \AA} \pm 0,005 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Diese Zelle enthält $8 SiO_2$ entsprechend der Dichte 2,33. Diese ist in guter Übereinstimmung mit den Befunden Ramdohrs, welcher an einem ausgewählten Kristall die Dichte zu 2,334 bestimmte.

Die Drehdiagramme um $[111]_{\text{pseudokub.}}$ und um $[110]_{\text{pseudokub.}}$ ließen sich mit diesen Zelldimensionen ebenfalls indizieren. Einige Besonderheiten im Diagramm um $[111]$ werden in Fig. 2 gezeigt.

Auslöschungen und Raumgruppe.

Bei der Indizierung finden wir, daß folgende Reflexe fehlen:

- I hkl mit $h + k$ ungerade,
- II $hh0$ mit h ungerade; es fehlen (110), (330), (550),
- III $00l$ mit l ungerade; es fehlen (003), (005), (007), (009).

Es ist fraglich, ob diese letzte Auslöschungsregel noch erweitert werden muß für Reflexe $00l$ mit l nicht teilbar durch 4; es konnte nur das Fehlen von 006 festgestellt werden, da 002 mit 200 zusammenfällt.

I besagt, daß die Zelle basiszentriert ist. Wir werden weiterhin die primitive Zelle benutzen:

$$\begin{aligned} a_1 &= \frac{1}{2}(a + b) & b_1 &= \frac{1}{2}(a - b) & c_1 &= c \\ h_1 &= \frac{1}{2}(h + k) & k_1 &= \frac{1}{2}(h - k) & l_1 &= l \end{aligned}$$

Aus II, h_100 ausgelöscht für h_1 ungerade, geht hervor, daß parallel a_1 und b_1 zweizählige Schraubenachsen verlaufen. Aus III folgt, daß die vierzähligen Achsen Schraubenachsen mit der Gleitkomponente $\frac{1}{2}c$ oder $\frac{1}{4}c(4_2 \text{ oder } 4_1)$ sind.

Wir werden jetzt zeigen, daß die Struktur keine Spiegelebenen enthält: Von Spiegelebenen könnten mangels bezüglichlicher Auslöschungen nur gewöhnliche Spiegelebenen, m , vorhanden sein. Weil zwei solche Spiegelebenen sich schneiden würden in einer zweizähligen Achse ohne Gleitung, können parallel a_1 oder b_1 keine Spiegelebenen verlaufen. Es könnten aber Spiegelebenen unter 45° mit a_1 und b_1 da sein. Die Symmetrie wäre dann D_{2d} . Die vierzählige Inversionsachse müßte dann aber zugleich (wegen der Primitivität der Zelle) Schraubenachse sein, so daß keine Spiegelebenen möglich sind.

Die Punktsymmetrie ist D_4 . Von den Raumgruppen aus D_4 kommen nur in Betracht $P4_12_1$ (und die inverse $P4_32_1$) oder $P4_22_1$ ($D_4^{4,6,8}$).

Die Raumgruppe $P4_22_1$ ist zu verwerfen:

Betrachten wir zuerst die Punktlagen

$$\begin{aligned} c) \quad & 00z \quad \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2} + z \quad \text{und } d) = c) + (\frac{1}{2}\frac{1}{2}0), \\ & 00\bar{z} \quad \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2} - z \\ e) \quad & uu0 \quad \frac{1}{2} + u \quad \frac{1}{2} - u \quad \frac{1}{2} \quad \text{und } f) = e) + (\frac{1}{2}\frac{1}{2}0), \\ & \bar{u}\bar{u}0 \quad \frac{1}{2} - u \quad \frac{1}{2} + u \quad \frac{1}{2} \end{aligned}$$

Setzt man keine Atome in andere als diese Lagen, dann würde für alle Reflexe $h_1k_1l_1$ mit $h_1 + k_1 + l_1$ ungerade die Intensität von l_1 unabhängig sein. Es ist aber 210 nicht gesehen, 212 stark. Die 8-zählige Lage g) muß also besetzt sein, und dafür kommen nur die 8 O-Atome in Frage.

Mit Si in der Lage c) oder d) wäre an allen Reflexen mit $h_1 + k_1 + l_1$ ungerade nur die Streuung der O-Atome beteiligt. Da $F_{\text{Si}} > F_{\text{O}}$ und für genügend große Werte von ϑ sogar $> 2F_{\text{O}}$, wären dann diese Reflexe im allgemeinen viel schwächer als die mit $h_1 + k_1 + l_1$ gerade. Eine solche Tendenz ist aber in den Intensitäten nicht zu bemerken. Für Si kommt daher in $P4_22_1$ nur eine der Lagen e) oder f) in Betracht.

Für die Reflexe $00l$, mit l gerade, wäre dann der Strukturfaktor: $4F_{\text{Si}} + 8F_{\text{O}} \cos lz$. Die Beobachtungen 002 schwach (zusammen mit 110), 006 nicht gesehen, 008 sehr schwach fordern für jeden dieser l -Werte: $\cos lz \leq -\frac{1}{2}$; was für keinen Wert von z zu erfüllen ist.

Es bleibt nur die Raumgruppe $P4_12_1$ (oder $P4_32_1$). Von den Punktlagen

$$\begin{aligned} a) \quad & uu0 \quad \bar{u}\bar{u}\frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} - u \quad \frac{1}{2} + u \quad \frac{1}{4} \quad \frac{1}{2} + u \quad \frac{1}{2} - u \quad \frac{3}{4} \quad (4\text{Si}) \\ b) \quad & xyz \quad \bar{x}\bar{y}\frac{1}{2} + z \quad \frac{1}{2} - y \quad \frac{1}{2} + x \quad \frac{1}{4} + z \quad \frac{1}{2} + y \quad \frac{1}{2} - x \quad \frac{3}{4} + z \\ & yx\bar{z} \quad \bar{y}\bar{x}\frac{1}{2} - z \quad \frac{1}{2} - x \quad \frac{1}{2} + y \quad \frac{1}{4} - z \quad \frac{1}{2} + x \quad \frac{1}{2} - y \quad \frac{3}{4} - z \quad (8\text{O}) \end{aligned}$$

muß auch b) von Atomen besetzt sein, da sonst 008 sehr schwach unerklärt bleibt. Für diese achtzählige Punktlage kommen nur die 8 O-Atome in Betracht. Die Si müssen in a) untergebracht werden.

Parameter. Es wurden alle Kombinationen von Werten von u , x , y , z an den Intensitäten geprüft. Übereinstimmung ist nur zu erhalten im Bereiche:

$$\begin{aligned} x &= 0,245 \pm 0,005 \\ u &= 0,30 \pm 0,005 \quad y = 0,10 \pm 0,01 \\ z &= 0,175 \pm 0,005 \end{aligned}$$

Die erreichte Übereinstimmung zeigt Tabelle I.

Tabelle I. Intensitäten von drei Schichtlinien des Drehdiagramms um die pseudokubische Hauptachse.

hkl pseudo- kub	Intensität		hkl pseudo- kub	Intensität		hkl pseudo- kub	Intensität		hkl pseudo- kub	Intensität	
	νS^2	beob.		νS^2	beob.		νS^2	beob.		νS^2	beob.
200	$\frac{1}{2}$	s	208	0	—	710	10	ms	422	26	st +
201	7	mst	660	1	—	711	26	} mst	224	17	st
220	23	} sst	606	2	—	551	1		423	18	st
202	8		803	0	—	515	4	(—)	205	0	—
310	0	—	750	35	st	417	13	} m	512	20	st
203	20	st	840	0	—	641	12		225	5	s
400	4	ms	804	$\frac{1}{2}$	—	712	3	s	442	4	(s)
004	8	m	408	20	} st	731	5	} mst	424	10	m
401	1	—	910	1		713	18		532	3	s
420	3	} ms				317	25	mst	620	0	} m
402	3					516	10	m	602	7	
204	0	—	111	70	sst	801	5	s	621	18	} st
403	20	mst	201	4	mst	714	8	m	206	26	
510	0	—	112	12	st	118	1	—	622	20	mst
205	1	—	221	0	—	821	4	s +	226	2	—
440	2	—	310	0	—	661	12	mst	425	6	ms
404	18	m +	311	7	} mst	751	2	ss	623	8	m
530	40	st	113	0		715	9	} st	552	12	} m +
600	12	ms	312	12	mst +	318	22		712	3	
601	10	s +	401	1	—	517	5	(—)	207	0	—
620	1	} m	114	3	ss	841	23	st	642	$\frac{1}{2}$	—
602	16		331	15	} mst	910	1	—	624	5	ss
206	50	st	313	6					426	6	s
405	7	s	421	12	m				227	10	m
603	10	ms	510	0	—	201	4	st	732	14	m +
710	20	m +	314	18	mst +	112	6	st	625	10	m
640	4	(—)	511	14	mst	220	23	} sst	820	10	} st
604	14	m	115	27	st	202	8		802	14	
406	4	s	512	20	mst +	221	$\frac{1}{2}$	—	821	4	s +
207	0	—	441	13	m +	222	17	st	208	0	—
730	3	ss	531	2	—	203	11	mst +	427	7	ms
605	4	s	513	16	mst +	312	12	st	822	2	ss
800	6	s	315	18	mst +	223	17	st +	228	13	m
801	9	ms	601	5	s	420	1	} s	662	0	—
008	3	ss	116	0	—	402	2		626	11	m
407	17	st	621	18	m +	204	0	—	823	1	—
820	21	} sst	514	6	s +	421	12	mst			
802	28		316	0	—	332	13	mst			

Bei der Berechnung von S^2 ist nur die Winkelabhängigkeit des Verhältnisses der Streuvermögen $F_0:F_S$; berücksichtigt: das Streuvermögen F_S ; konstant gehalten. Für die Ermittlung der Flächenzahl ν ist die Summe gebildet der Flächenzahlen der verschiedenen orientierten Zwillingsindividuen, welche sich an dem betr. Reflex beteiligen.

Diskussion der Struktur.

Die trapezoedrische Symmetrie steht in merkwürdiger Parallelität zu der Symmetrie des Tief-Quarzes, piezoelektrische Erscheinungen sind aber in D_4 nicht zu erwarten.

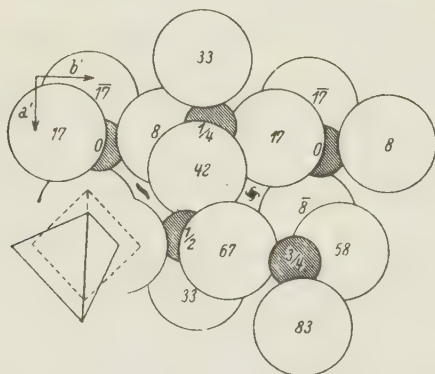


Fig. 3. Die Struktur des Tief-Cristobalits in der c -Richtung gesehen. Die pseudokubischen Achsen a und b verlaufen unter 45° zu a' und b' . Die O -Tetraeder haben gegenüber den idealen Lagen des C_9 -Typs (links-unten, gestrichelt) eine Schraubung um a erfahren im Betrag von $0,05 a$ und 22° ; ihre Gestalt ist innerhalb der Meßgenauigkeit regelmäßig.

Wie die Fig. 3 zeigt, hat die Struktur enge Verwandtschaft mit der Struktur des Hoch-Cristobalits. Die Verknüpfung der Si-O-Tetraeder ist völlig dieselbe. Nur liegen die Atome Si-O-Si nicht in einer Geraden wie im Idealfall des C_9 -Typs. Die Bindungen eines O -Atoms bilden einen Winkel von 150° ; die Tetraeder sind gegenüber den Idealpositionen verschoben und gedreht, sie haben aber, insoweit dies aus den Intensitäten zu ershen ist, ihre Gestalt unverzerrt behalten. Die Abstände innerhalb eines Tetraeders sind:

$$\begin{array}{ll} \text{Si} - \text{O}: 1,59 \text{ \AA} & \text{O} - \text{O}: 2,63; 2,63; \\ \text{und } 1,59 \text{ \AA}. & 2,59 \text{ und } 2,58 \text{ \AA}. \end{array}$$

Es ist interessant, diese Struktur mit der, gleichfalls im Göttinger Institut bestimmten¹⁾, Struktur von BPO_4 und BaSO_4 zu vergleichen. Einerseits ist natürlich die Symmetrie verringert durch den Ersatz von Si durch zwei verschiedene Atome. Andererseits äußert sich eine größere Regelmäßigkeit in der parameterfreien Lage der B und $P(\text{As})$. Die

1) Schulze, G. E. R., Z. physik. Chem. (B) 24 (1934) 215.

tetragonale Achse ist hier eine Inversionsachse; wiewohl die Verkettung der Tetraeder nach wie vor dieselbe ist wie im *C-9*-Typ, ist die gegenseitige Stellung der Tetraeder in beiden Strukturen doch sehr verschieden. Der Winkel der Bindungen eines *O*-Atomes ist bei diesen Strukturen merkbar kleiner als beim Cristobalit:

$$\text{Si-O-Si } 150^\circ, \text{ B-O-P } 130^\circ, \text{ B-O-As } 125^\circ.$$

Auch an dieser Stelle möchte ich Herrn Professor Dr. V. M. Goldschmidt ergebenst danken für die gastfreundliche Aufnahme im mineralogischen Institut, sowie für sein stetes förderndes Interesse; Herrn Dr. F. Laves für die Anregung zu der Untersuchung und seine ständige freundliche Hilfe.

Zusammenfassung.

Vollständige Strukturbestimmung des Tief-Cristobalits mittels Drehaufnahmen an verzwillingten Kristallen.

Eingegangen am 21. Juli 1935.

Untersuchungen über dendritisches Wachstum von Kristallen.

Von A. Papapetrou in Athen¹⁾.

Inhaltsübersicht.

Einleitung.

I. Rolle der Diffusion.

Dendritenbildung bei ebenen Kristallflächen. S. 90. — Desgl. bei runden Flächen. S. 93.

II. Wirkungen der Oberflächenspannung.

Destillationserscheinungen bei NH_4Cl . S. 96. — Bestimmung der Oberflächenspannung bei NH_4Cl . S. 99.

III. Verschiedene Beobachtungen.

An NH_4Cl , NH_4Br , $Pb(NO_3)_2$, $NaCl$, $NaBr$, KCl , KBr , NH_4NO_3 , $NaClO_3$. S. 102.

IV. Vorgänge an der Spitze.

Die Gleichungen des Wachstumsproblems. S. 108. — Wachstum von stabförmigen Kristallen. Beständige Formen. S. 110. — Feinheit der Spitze und Übersättigung. S. 112. — Bedingung für die Bildung von Stabformen. Erste kritische Übersättigung. S. 113. — Bedingung für die Bildung von Nebenspitzen. Zweite kritische Übersättigung. S. 114.

V. Entwicklung der Nebenspitzen.

Bildung von Nebenästen. S. 116. — Ein spezielles Diffusionsproblem: Einfluß des Hauptastes auf Nebenäste zweiter Ordnung. S. 118. — Vergleich mit der Erfahrung. S. 121. — Nebenäste erster Ordnung. S. 121. — Freie Äste. Formel für ihren mittleren Abstand. S. 123. — Vergleich mit der Erfahrung. S. 124. — Gesamtansicht eines wachsenden Dendriten. S. 126.

VI. Kristallisation aus der Schmelze.

Nachweisbarkeit des dendritischen Wachstums bei der Kristallisation aus der Schmelze. S. 127. — Übertragung der früheren Ergebnisse auf den vorliegenden Fall. S. 127. — Vergleich mit der Erfahrung. S. 128.

Einleitung.

1. Es ist bekannt, daß dendritisches Wachstum bei schneller Kristallisation eintritt. Im Falle der Kristallisation aus der Lösung ist dies mit starker Übersättigung gleichwertig: Dendriten bilden sich am leichtesten bei Lösungen, welche eine starke Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit und kleine Keimbildungsfähigkeit aufweisen, so daß sie sich durch einfache Abkühlung stark übersättigen lassen. Dagegen ist bei der Kristallisation aus der Schmelze für die Dendritenbildung eine genügend schnelle Fortführung der bei der Erstarrung freiwerdenden Schmelzwärme nötig.

1) Von der Abteilung für Allgemeine Wissenschaften der Technischen Hochschule Stuttgart als Dissertation angenommen.

Als Ursache des dendritischen Wachstums hat O. Lehmann¹⁾ für den Fall der Kristallisation aus der Lösung die Spitzenwirkung bei den Diffusionserscheinungen, nämlich die bevorzugte Stoffzufuhr an den Kanten und Ecken des wachsenden Kristalls erkannt. R. Vogel²⁾ hat gezeigt, daß sich ganz ähnlich auch die Kristallisation aus der Schmelze behandeln läßt, wobei einfach an die Stelle der Diffusion des gelösten Stoffes nach dem wachsenden Kristall hin die Ableitung der bei der Erstarrung abgegebenen Wärme tritt.

In Gegensatz dazu ist in letzter Zeit von K. Spangenberg³⁾ die Ansicht vertreten worden, daß für die Dendritenbildung die Bevorzugung der ersten Ablagerung an Kanten und Ecken entscheidend ist, welche sich aus den Kossel-Stranskischen molekulartheoretischen Betrachtungen für das Flächenwachstum im *NaCl*-Typus ergibt. Schon auf den ersten Blick scheint dies wenig wahrscheinlich, da diese Betrachtungen nur bei sehr kleinen Übersättigungen Geltung beanspruchen können. Übrigens wäre auf diese Art eine Erklärung der Dendritenbildung bei den Metallen nicht möglich, weil bei ihnen eine Bevorzugung der Kanten und Ecken nicht vorhanden ist.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Bedingungen des dendritischen Wachstums näher untersucht. Dabei wurde für die Bildung von Dendriten folgende Methode benutzt: Die notwendige Übersättigung wurde durch Abkühlung eines Tropfens einer bei höherer Temperatur gesättigten Lösung auf einem Objektträger verwirklicht, die dabei auftretende Dendritenbildung am Mikroskop verfolgt. Gewöhnlich erfolgte die Abkühlung unter Deckglas, bei ungünstigeren Fällen wurde das Deckglas weggelassen, um die Übersättigung durch die Verdunstung zu verstärken.

I. Rolle der Diffusion.

Dendritenbildung bei ebenen Kristallflächen.

2. Molekulartheoretische Betrachtungen über das Wachstum von heteropolaren Kristallen sind nur für den *NaCl*-Typus aufgestellt. Es ist daher naheliegend, die Frage, ob die Schlußfolgerungen dieser Betrachtungen bei der Bildung von dendritischen Formen eine Rolle spielen, durch Verfolgung der Einzelheiten dieser Bildung bei einem Kristall des *NaCl*-Typus zu entscheiden.

Die günstigsten Verhältnisse dazu sind im Falle des *KCl* geboten: Dendriten bilden sich sehr leicht — bei einfacher Kühlung unter Deckglas — und mit sehr kleinen Geschwindigkeiten, was eine eingehende Verfolgung der Vorgänge unterm Mikroskop ermöglicht⁴⁾. Aus solchen Beobachtungen ist folgende Beschreibung entstanden:

1) Molekularphysik I, 1888. 2) Z. anorg. allg. Chem. **116** (1921) 21.

3) Handwörterbuch der Naturwissenschaften X, 1934.

4) *NaCl* selbst ist für diesen Zweck nicht geeignet, weil, wegen des kleinen Temperaturkoeffizienten seiner Löslichkeit, eine Dendritenbildung nur bei Anwendung von speziellen, die Übersättigung verstärkenden Maßnahmen (vgl. § 14) möglich ist, was die Beobachtungen erschwert.

Bei kleinen Dimensionen wächst der Kristall regelmäßig, im Mikroskopfeld ist ein einfaches Quadrat zu sehen: Fig. 1a. — Ist der Kristall etwas größer geworden, dann kommt ein bevorzugtes Eckenwachstum zustande: Fig. 1b. — Die Neigung der Flächenstücke um die Ecken wächst zunächst mit der Zeit. Hat sie aber einen bestimmten Wert — schätzungsweise 15° — erreicht, dann tritt eine neue Erscheinung

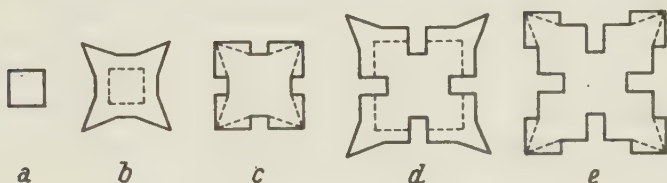


Fig. 1. Entwicklung eines *KCl*-Dendriten.

ein: Die geneigten Flächenstücke verhalten sich nicht mehr als Vizinalen der anfänglichen Flächen, die sich mit ihnen langsam verschieben, sondern als selbständige Kristallflächen, welche eine eigene, viel größere Wachstumsgeschwindigkeit besitzen: Durch schnelle Parallelverschiebung ist das Flächenstück *AB* (Fig. 2) bald verschwunden und durch die Flächenstücke *AA'*, *A'B* ersetzt. Es ist so Fig. 1c entstanden. — Die inneren Flächenteile von 1c wachsen nicht mehr. Die äußeren wachsen zunächst regelmäßig, später zeigt sich ein bevorzugtes Eckenwachstum nur bei den äußeren Ecken: Fig. 1d. — Ist in der Umgebung dieser Ecken die frühere Grenzneigung erreicht, dann verhalten sich die geneigten Flächenstücke ebenfalls als selbständige Flächen, welche schnell durch die umgrenzenden langsamen Flächen ersetzt sind: 1e. — Die letzten zwei Schritte wiederholen sich weiter.

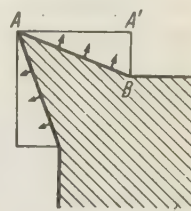


Fig. 2.
Übergang 1b → 1c.

Es ist in dieser Weise eine Kreuzform entstanden, deren Äste als Folgen von nebeneinander auf einer gemeinsamen Diagonalgeraden liegenden Quadraten erscheinen: Bild 1¹). Die verschiedenen Äste sind in

1) Ähnlich dürften auch die Vorgänge bei der Bildung von stufenförmig ausgehöhlten Würfelflächen, z. B. Bild 2 bei *NaCl*, verlaufen. Daß am äußeren Rande des Quadrates kein bevorzugtes Eckenwachstum auftritt, hängt wahrscheinlich damit zusammen, daß die den Quadratseiten entsprechenden Kristallflächen sehr eng sind: Eine Kantenwirkung kann erst bei größeren Kristallflächen eintreten, wie schon am Anfang der obigen Beschreibung angegeben wurde. — Besonders interessant ist in Bild 2 das weiße Kreuz nach den Diagonalen, welches bei näherer mikroskopischer Beobachtung als der Anfang einer Ausheilung sich erweist: Die kleineren

Wirklichkeit nicht gleich entwickelt, da die Lösung nicht vollständig homogen ist. Bei größeren Übersättigungen und nicht zu kurzen Ästen sind einige seitliche Spitzen zu Nebenästen weiterentwickelt, die Kreuzform geht in eine elementare dendritische Form über: Bild 3. Man sieht dabei, daß die Astrichtungen nicht immer senkrecht zueinander sind: Die aneinandergereihten Quadrate können durch Rechtecke ersetzt werden (vgl. auch Bilder 4—6). Das beruht auf einer schrägen Orientierung des anfänglichen Keimes: Rechtwinklige Äste bilden sich nur, wenn eine von den Würfelflächen dieses Keimes der Flüssigkeitsschicht parallel orientiert ist.

3. Wir versuchen jetzt, die Schlußfolgerungen aus dieser Beschreibung zu ziehen.

a) Der Übergang von der Form 1a zu 1b ist sowohl auf Grund der molekulartheoretischen Bevorzugung der Kanten, als auch auf Grund der Spitzenwirkung bei dem Diffusionsvorgang verständlich. Infolgedessen ist er für eine genauere Beurteilung der Rollen dieser beiden Effekte nicht verwendbar.

b) Der Übergang 1b→1c bildet eine Äußerung der schon an sich selbstverständlichen Tatsache, daß eine Fläche nur dann als Vizinale einer langsamen Kristallfläche angesehen werden kann, wenn sie ihr sehr nahe liegt. Oberhalb einer bestimmten Grenzneigung ist sie eine selbständige, viel schneller wachsende Kristallfläche geworden. Für eine Entscheidung zwischen molekulartheoretischen Ansichten und Diffusion ist das aber ebenfalls unbrauchbar.

c) Diese Auswahl ist durch den Übergang 1c→1d eindeutig festgelegt. Erstens: Nach den molekulartheoretischen Ansichten würden die inneren, durch einspringende Winkel begrenzten Flächenteile von 1c

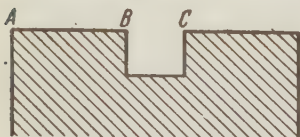


Fig. 3.

Innere und äußere Kanten.

schneller als die äußeren wachsen, während nach der Diffusionstheorie das Umgekehrte eintreten muß. In Wirklichkeit wachsen diese Teile praktisch nicht mehr: Der molekulartheoretische Effekt ist durch die Wirkung der Diffusion völlig überdeckt. Zweitens: Nach den molekulartheore-

Stufen sind in der Nähe der Diagonalen ausgefüllt, es bleiben nur vereinzelte große übrig. Wahrscheinlich hängt dies mit der starken molekulartheoretischen Bevorzugung des Wachstums an einspringenden Ecken zusammen.

In derselben Weise dürften sich auch die von Kohlschütter, V. und Übersax, F., Z. Elektrochem. 80 (1924) 72 beschriebenen oktaederförmigen Fäden beim elektrolitischen Wachstum von Bleikristallen bilden.

tischen Ansichten würde auf den äußeren Teilen von 1c, z. B. auf AB in Fig. 3, bevorzugtes Wachstum sowohl an A als auch an B eintreten — dagegen nach der Diffusionstheorie nur an A , da die Ecke B praktisch nicht bevorzugt ist¹⁾. Auch hier ist die zweite Möglichkeit verwirklicht. Die molekulartheoretischen Ansätze sind auch jetzt ohne Bedeutung.

d) Offenbar ist nur vom Standpunkt der Diffusion verständlich, daß eine Bildung von Nebenästen erst bei größeren Übersättigungen, also schnellerem Wachstum und längeren Ästen eintreten kann.

Es ist damit gezeigt, daß die Bildung von dendritischen Formen beim $NaCl$ -Typus ein reiner Diffusionseffekt ist.

Dendritenbildung bei runden Kristallflächen.

4. Die bisherigen Betrachtungen beziehen sich auf die Bildung von elementaren dendritischen Formen, z. B. Bild 3. Eigentliche Dendriten, z. B. Bild 5 bei $NaCl$, bilden sich erst bei noch größeren Übersättigungen und Kristallisationsgeschwindigkeiten. Bei diesen Geschwindigkeiten sind aber die Vorgänge grundsätzlich verändert: An der Spitze des wachsenden Stabes ist jede Spur eines kristallographischen Winkels verschwunden, es zeigt sich eine abgerundete Spitzenform. Bildung von Dendriten ist erst bei den großen Übersättigungen, welche primär zu runden Kristallflächen führen, möglich.

Dieses Ergebnis scheint von allgemeiner Gültigkeit zu sein: Untersuchungen an anderen Substanzen (vgl. Abschnitt III) haben es immer bestätigt. Infolgedessen ist es besonders wichtig, die Einzelheiten der Dendritenbildung im Falle der runden Kristallflächen für irgendeine Substanz zu untersuchen. Folgende Beschreibung bezieht sich auf NH_4Cl , welches sich für diesen Zweck am besten eignet: Dendriten bilden sich sehr leicht und bei sehr kleinen Geschwindigkeiten, so daß eine eingehende Verfolgung der Vorgänge leicht möglich ist. Vermutlich kommt jedoch dieser Beschreibung allgemeinere Bedeutung zu, da NH_4Cl ein typisches Beispiel für die Dendritenbildung bei runden Kristallflächen zu sein scheint.

Bei sehr kleinen Dimensionen ist der Kristall kugelförmig: Fig. 4a. — Ist eine bestimmte Größe erreicht, dann tritt ein bevorzugtes Wachstum nach vier bestimmten Richtungen ein. Es entsteht ein abgerundetes Quadrat: 4b. — Die Begünstigung des Wachstums nach diesen ausgezeichneten Richtungen

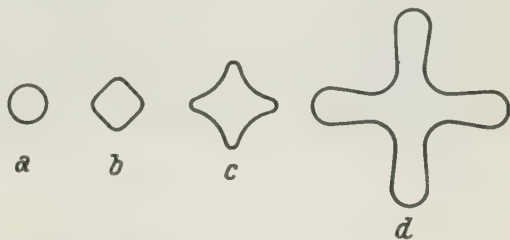
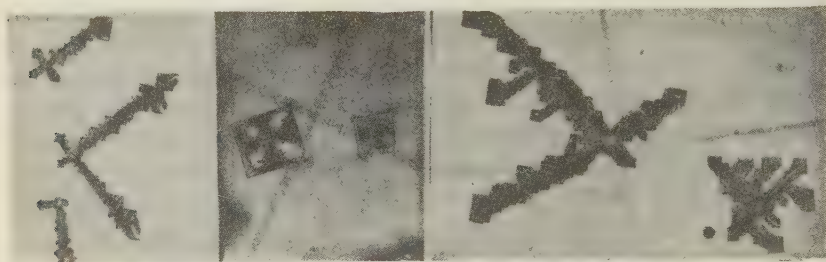
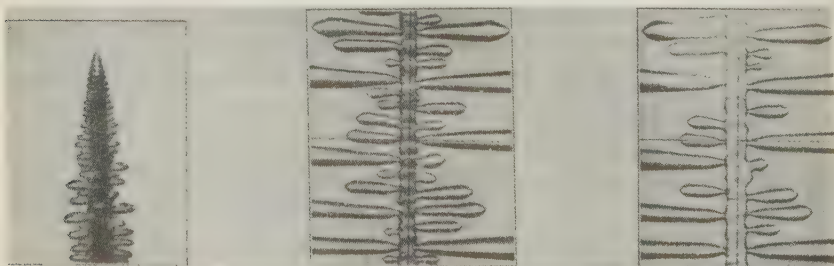


Fig. 4. Entwicklung eines NH_4Cl -Dendriten.

1) Die Strecke BC ist für eine Diffusionswirkung klein, dagegen für molekulare Betrachtungen groß.

ist jetzt stärker geworden. Es entsteht ein Stern: 4c. — Die inneren Flächenteile von 4c wachsen nicht mehr. Dagegen wachsen die vier Spitzen schnell weiter. Es entsteht ein Kreuz: 4d.

1. KCl . (20 \times)2. $NaCl$. (42 \times)3. KCl . (40 \times)4. $NaCl$. (42 \times)5. $NaCl$. (42 \times)6. $NaCl$. (42 \times)7. NH_4Cl (400 \times)8a. NH_4Cl . (170 \times) $t = 0$

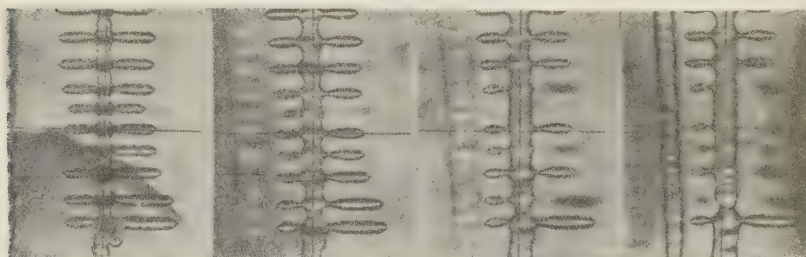
8b.

 $t = 7 \text{ min}$

Bild 1—8.

Die Kreuzäste wachsen bei kleinen Übersättigungen dauernd als glatte Stäbe. Das Hauptinteresse liegt bei den größeren Übersättigungen. Dabei tritt bald bei jedem Ast eine Bildung von Nebenästen ein. In welcher Weise diese Nebenastbildung

zustande kommt, geht aus Bild 7 klar hervor, welches die Spitze eines Astes während des Wachstums zeigt. Die Kristallfläche ist in der unmittelbaren Nähe der Spitze nicht glatt, sondern gewellt — die ausspringenden Teile

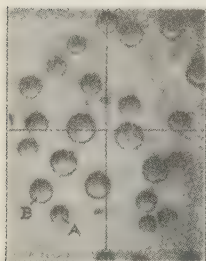


9a. NH_4Cl . (170 \times)
 $t = 0$

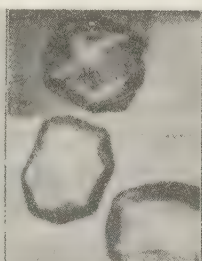
9b.
 $t = 18 \text{ min.}$

9c.
 $t = 32 \text{ min.}$

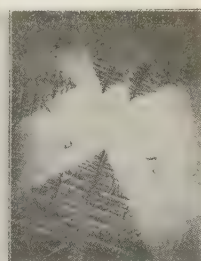
9d.
 $t = 46 \text{ min.}$



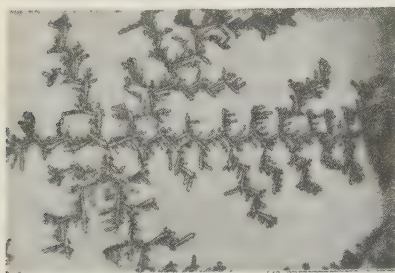
10. NH_4Cl . (300 \times)



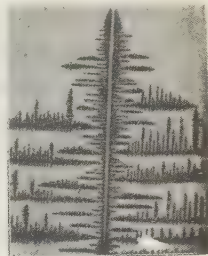
11. NH_4Cl . (250 \times)



12. NH_4Cl . (7 \times)



13. NH_4Cl . (20 \times)



14. NH_4Cl . (24 \times)

Bild 9—14.

dieser Wellen werden allmählich zu Nebenästen entwickelt, wodurch die dendritische Form entsteht.

Fallen die natürlichen Richtungen der Äste in die Ebene der von Objektträger

und Deckglas begrenzten Flüssigkeitsschicht, was aus dem gleichmäßigen Wachstum aller Äste leicht erkennbar ist, dann stehen in den Aufnahmen die Äste senkrecht zueinander. Eine nähere mikroskopische Untersuchung zeigt ferner, daß auch Äste nach der zu dieser Ebene senkrechten Richtung wachsen (welche selbstverständlich eine vom Objektträger bzw. vom Deckglas begrenzte Länge haben). Daraus folgt, daß die Richtungen begünstigten Wachstums beim NH_4Cl [100] sind. Bei schräger Orientierung des anfänglichen Keimes sind verschiedene andere Dendritenformen möglich (z. B. Bild 13, vgl. § 14).

5. Es ist leicht, die einzelnen Schritte dieser Beschreibung zu deuten.

a) Der Übergang $4a \rightarrow 4b$ kann nur durch eine Anisotropie der Wachstumsgeschwindigkeiten zustande kommen. Den Richtungen der Quadratdiagonalen entsprechen die maximalen WG^1).

b) Mit nur dieser Ursache sollte die Form $4b$ nach einem Quadrat streben, die Eckpunkte würden in keinem Fall über den durch die Quadratseiten begrenzten Bereich hinauswachsen können: Der Übergang $4b \rightarrow 4c$ ist eine Folge der Diffusionsspitzenwirkung. Durch die Anisotropie der WG ist dieser Übergang beschleunigt.

c) Das weitere Wachstum $4c \rightarrow 4d$ ist ebenfalls ein Diffusionseffekt, welcher von der Anisotropie der WG verstärkt ist.

Es wird in Abschnitt IV gezeigt, daß durch diese zwei Ursachen auch die Vorgänge an der Spitze eines wachsenden Astes sich erklären lassen, ferner in V, daß die weitere Entwicklung der dendritischen Form allein von der Diffusion beherrscht wird: Die Dendritenbildung entsteht aus der Zusammenwirkung von Anisotropie der WG und Spitzenwirkung bei der Diffusion.

II. Wirkungen der Oberflächenspannung.

Bei der weiteren experimentellen Untersuchung der Dendritenbildung bei NH_4Cl wurde eine Fülle von Erscheinungen beobachtet, welche unmittelbare Äußerungen der Oberflächenspannung bilden. Diese Erscheinungen sollen im folgenden näher beschrieben werden.

Destillationerscheinungen bei NH_4Cl .

6. Wir vergleichen das Bild 7 der wachsenden Spitze mit einem Bild, welches die endgültige Form nach dem Ende des Wachstums zeigt, z. B. Bild 9a. Es ist bei diesem Vergleich auffallend, daß die Nebenäste bei der wachsenden Spitze viel dichter als beim fertigen Dendrit sind.

1) Die Grenzgröße der Form $4a$, bei welcher der Übergang $4a \rightarrow 4b$ beginnt — in normalen Fällen ein Radius von einigen μ — ist durch die Oberflächenspannung bestimmt, vgl. § 22. Dasselbe dürfte auch für die Grenzgröße der Form $1a$ beim $NaCl$ -Typus gelten.

Wie diese Tatsache zustande kommt, kann man leicht durch subjektive Verfolgung der Entwicklung der Nebenäste erkennen.

In der ersten Periode ihrer Bildung wachsen die verschiedenen Nebenäste nicht gleich schnell. Einige bleiben bald ein wenig zurück (vgl. Bild 7), offenbar wegen kleiner zufälliger Störungen. Durch diese Verzögerung gelangt die Spitze eines solchen Nebenastes in eine Art »einspringenden Winkel«, welcher von den beiden nächstbenachbarten Ästen gebildet wird. Infolge der Wirkung von einspringenden Winkeln bei der Diffusion wird der betrachtete Nebenast immer langsamer wachsen und kommt bald zum Stillstand. Jetzt tritt eine neue Erscheinung ein: Die Spitze dieses Astes zieht sich zurück. Der zurückgebliebene Nebenast löst sich auf und ist nach einigen Sekunden völlig verschwunden.

Diese Erscheinung kann nur in einer Weise erklärt werden: Durch die Wirkung der Oberflächenspannung. Ohne diese Wirkung sollte nämlich in der Umgebung des zurückgebliebenen Nebenastes bald die makroskopische Sättigungskonzentration erreicht werden. Dieser Ast würde dann nicht mehr wachsen, eine Auflösung wäre aber ebenfalls unmöglich. In Wirklichkeit löst sich dieser Ast auf, während die seitlichen Flächen der benachbarten Nebenäste noch ein wenig wachsen. Daraus folgt unmittelbar, daß eine gemeinsame Sättigungskonzentration nicht existiert, und damit ist die ganze Erscheinung erklärt: In der Umgebung der Spitze des zurückgebliebenen Astes herrscht praktisch die den seitlichen Flächen der benachbarten Äste entsprechende Sättigungskonzentration. Weil die Spitze eine größere Krümmung besitzt, ist die ihr entsprechende Sättigungskonzentration größer. Sie befindet sich also in einer untersättigten Lösung, was zu einer Auflösung führt.

Der Krümmungsradius der Nebenspitze ist nach Bild 7 nicht größer als 2μ . Eine Wirkung der Oberflächenspannung wäre also schon nach den Ergebnissen der Hulett'schen Versuche über die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Kristallgröße¹⁾ zu erwarten. Wir werden im folgenden sehen, daß Wirkungen der Oberflächenspannung auch bei wesentlich größeren Krümmungsradien deutlich erkennbar sind.

7. Die Auflösung der ersten Nebenäste verläuft schnell genug, um bei der mikroskopischen Beobachtung unmittelbar bemerkt zu werden. Sind später die übriggebliebenen Nebenäste dicker und der Oberflächenspannungseffekt schwächer geworden, so zeigen die Erscheinungen einen viel langsameren Gang.

Ein erstes Beispiel ist in den Bildern 8a, b enthalten. Infolge unregelmäßigen Wachstums ist die Entwicklung der verschiedenen Nebenäste sehr verschieden. Die

1) Hulett, G. A., Z. physik. Chem. 47 (1904) 357.

kürzeren und zugleich dünneren von ihnen lösen sich auf, weil sie umspült werden von einer Lösung, deren Konzentration einen Mittelwert der Sättigungskonzentrationen darstellt, die den verschiedenen in dieser Umgebung vorhandenen Kristallflächen an Haupt- und Nebenästen entsprechen. Die Auflösung der Äste erfolgt um so schneller, je kleiner ihre Dicke ist. Das Umgekehrte gilt für die dickeren Äste, welche weiterwachsen. In den Bildern 8 ist die Zunahme der Dicke des Hauptastes deutlich erkennbar.

Ist das Wachstum regelmäßiger und die Dickenunterschiede zwischen den verschiedenen Ästen kleiner, so ist die Destillation von den Nebenästen zum Hauptast viel langsamer: Bilder 9a bis d. Die Auflösung ist hauptsächlich auf die Spitzen der Nebenäste beschränkt, weil hier die Krümmung am größten ist. Ferner lösen sich nur die kürzeren Nebenäste auf. Die längeren sind praktisch unverändert geblieben, offenbar weil die große Diffusionsstrecke die Auflösung erschwert.

Die Bilder 9a—d zeigen noch eine weitere Erscheinung: Abschneidung der Nebenäste vom Hauptast. Auch diese Erscheinung ist eine Folge der Wirkung der Oberflächenspannung. Jeder Nebenast zeigt nämlich an seinem unteren Ende eine mehr oder weniger ausgeprägte Einschnürung, welche offenbar durch den Diffusionseffekt des vom Haupt- und Nebenast gebildeten einspringenden Winkels zustande gekommen ist. Wegen dieser Einschnürung ist die Krümmung an dieser Stelle größer als bei der übrigen Seitenfläche des Nebenastes. Die umgebende Lösung ist also für das untere Ende des Nebenastes untersättigt: Dieser wird bald vom Hauptast abgeschnitten — um so schneller, je stärker die Einschnürung an seinem Ende ist¹⁾.

8. Noch deutlicher ist diese Destillation von kleinen zu größeren Kristallen im folgenden Falle verwirklicht. Wir benutzen ein Deckglas, welches eine große Anzahl von NH_4Cl -Keimen auf sich trägt — am einfachsten ein nicht gut gereinigtes, früher mit NH_4Cl -Lösung befeuchtetes Deckglas. Legen wir dieses auf einen Tropfen übersättigte NH_4Cl -Lösung, dann bilden sich viele kleine kugelförmige Kristalle, wie das z. B. Bild 10 zeigt²⁾. Bei längerer Beobachtung dieses Präparates zeigt sich, daß kleine Kristalle neben anderen größeren sich auflösen. Bei nicht sehr kleinen Kristallen ist die Auflösung zunächst äußerst langsam. Ist aber der Kristall kleiner geworden, dann verläuft sie immer schneller: Bei genügend kleiner Kristallgröße (bis 3μ Durchmesser) ist die Auflösung unmittelbar wahrnehmbar, und die sehr kleinen

1) Abschneidung und Auflösung der Nebenäste wurden schon von O. Lehmann beobachtet und in seiner Molekularphysik beschrieben, wobei zur Erklärung eine mit sinkender Temperatur zuerst abnehmende, nachher aber wachsende Löslichkeit angenommen wurde.

2) Offenbar weil wegen der großen Anzahl der gebildeten Kristalle ihr Wachstum schon vor Erreichung der Form *b* in Fig. 4 beendet ist.

Kristalle (unter $1\ \mu$) kommen blitzschnell zum Verschwinden¹⁾. Die gesamte, bis zum vollständigen Verschwinden verbrauchte Zeit ist um so kleiner, je kleiner der sich auflösende und je größer der einwirkende größere Nachbarkristall ist. Der Effekt ist auch bei genügend großen Kristallen beobachtbar: Im Bild 10 wurde der Kristall A (Radius $4,4\ \mu$) in der Nähe von B (Radius $5,6\ \mu$) in 18 Minuten vollständig aufgelöst.

Bestimmung der Oberflächenspannung.

9. Diese Erscheinung kann zu einer angenäherten Bestimmung der Größe σ der Oberflächenspannung benutzt werden. Sei r_1 der Radius des sich auflösenden, r_2 der des einwirkenden größeren Kristalls²⁾. Der Unterschied ΔC_0 der Sättigungskonzentrationen, welche diesen Krümmungen entsprechen, ergibt sich aus der Beziehung³⁾:

$$\Delta C_0/C_0 = \frac{2\sigma M}{RT\rho} (1/r_1 - 1/r_2).$$

C_0 ist die makroskopische Sättigungskonzentration, M das Molargewicht und ρ die Dichte des Kristalls, R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur. Daraus folgt:

$$\sigma = \frac{RT\rho}{2M} \cdot \frac{\Delta C_0/C_0}{1/r_1 - 1/r_2}. \quad (1)$$

Experimentell kann man die Größen r_1 und r_2 zu einem bestimmten, als Anfangspunkt gewählten Zeitpunkt bestimmen, ferner auch die Zeit t_1 , welche bis zur vollständigen Auflösung des kleineren Kristalles abläuft. Für die Anwendung der Formel (1) soll zunächst aus diesen Größen der bei dem gewählten Anfangspunkt wirkende Unterschied ΔC_0 berechnet werden.

Für diese Berechnung ist die Kenntnis der Beziehung zwischen Auflösungs-geschwindigkeit v und Untersättigung c notwendig. Da eine unmittelbare experimentelle Bestimmung der ganzen Funktion $v(c)$ nicht möglich ist, wurde ein einfacherer Weg verfolgt. Es wurde eine bestimmte Form dieser Funktion, z. B. eine lineare Beziehung zwischen v und c angenommen. Es genügt dann die Kenntnis eines einzigen Punktes der Kurve $v(c)$. Dieser Punkt wurde folgendermaßen bestimmt:

Es wurde für die mikroskopische Beobachtung eine dichtgeschlossene Kammer verwendet, bei welcher keine Verdunstung der Flüssigkeit am Rande stattfand. Diese Kammer wurde mit NH_4Cl -Lösung gefüllt, in welcher ein kleiner Kristallstab sich befand. Die Temperatur der Kammer konnte mittels eines kleinen elektrischen

1) Das von Valetton, Z. Kristallogr. **60** (1924) 38 geforderte explosionsartige Verschwinden kleiner werdender Kristalle ist also wirklich vorhanden. Dies kann allerdings nicht bis zum vollständigen Verschwinden des letzten Keimes gelten, bei submikroskopischen Dimensionen kommt der Effekt der Keimbeständigkeit zur Geltung: Bei Auflösungsversuchen in geschlossener Kammer (§ 9) wurde beobachtet, daß bei plötzlicher Abkühlung nach dem Verschwinden des letzten Kriställchens ein neues gerade an der alten Stelle erscheint.

2) Es wird angenommen, daß andere Kristalle nur in größerer Entfernung vorhanden sind. 3) Z. B. Freundlich, H., Kapillarchemie I, 1930.

Wärmetisches verändert werden. Zunächst wurde die Heizstromstärke I_1 bestimmt, bei der der Kristallstab mit der Lösung im Gleichgewicht stand. Durch Erhöhung der Heizstromstärke auf $I_2 > I_1$ wurde die Lösung untersättigt und der Kristallstab löste sich auf — umgekehrt bei $I_2 < I_1$. Die Änderung $\Delta\theta$ der Kammertemperatur kann aus den Werten I_1 und I_2 durch vorherige Eichung bestimmt werden. Für diese Eichung wurden die Schmelzpunkte von Salol, Benzophenon und Diphenylamin verwendet, wobei es sich zeigte, daß in diesem Bereich die Temperatur von der Heizstromstärke angenähert quadratisch abhing. In dieser Weise wurden für einige Werte von $\Delta\theta$ die entsprechenden Wachstums- bzw. Auflösungsgeschwindigkeiten der Spitze des Kristallstabes bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle I enthalten. Aus dem bekannten Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit von NH_4Cl :

$$dC_0/d\theta \approx 0,21 \text{ g/100 g Lösung} \cdot \text{Grad}$$

ergibt sich jetzt die dem Mittelwert $\Delta\theta = 6,2^\circ$, also auch der Geschwindigkeit $v = 95 \mu/\text{min}$ entsprechende Unter- bzw. Übersättigung:

$$c \approx 1,3 \text{ g/100 g Lösung.}$$

Tabelle I. Bestimmung eines Punktes der Kurve $v(\Delta\theta)$.

Raumtemperatur		23°		
Schmelzpunkt von Benzophenon		48° bei $I \approx 0,18 \text{ Amp.}$		
		$\Delta\theta \approx (48 - 23) \cdot (I_2^2 - I_1^2) / 0,18^2$		
I_1	I_2	$\Delta\theta$	v	
0,12 Amp.	0,15 Amp.	6,3°	80 μ/min	Auflösung
0,115	0,14	5,0	110	"
0,12	0,08	6,2	60	Wachstum
0,115	0,06	7,4	130	"
Mittelwert:		6,2	95	

Bei der letzten Beobachtung von Tab. I wurde Bild 7 aufgenommen, welches zeigt, daß der Krümmungsradius der Spitze des Kristallstabes angenähert den Wert 3 μ hat, also von den in Tab. II angegebenen r_1 -Werten nicht viel verschieden ist.

Die weitere Berechnung wurde für zwei Fälle durchgeführt, nämlich Proportionalität zwischen v und c oder v und c^2 . Hier wird nur der zweite Fall näher beschrieben, welcher zu den experimentellen Ergebnissen besser zu passen scheint²⁾.

Wir nehmen also an:

$$dr/dt = -A(1/r - 1/r_2)^2. \quad (2)$$

r ist der Radius des kleineren Kristalles zur Zeit t^3 , A eine Konstante. Es folgt durch Integration:

$$r_2^3 r_1 \left[\frac{2r_2 - r_1}{r_2 - r_1} - 2 \frac{r_2}{r_1} \log \frac{r_2}{r_2 - r_1} \right] = A t_1.$$

1) Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen I, 1923.

2) Bei Übersättigungen, welche einem Temperaturabfall $\Delta\theta \approx 70^\circ$ entsprechen — fast kochende Lösung bis zu 25° abgekühlt — wurden Geschwindigkeiten $v \approx 10 \text{ mm/min}$ beobachtet, was angenähert einem quadratischen Gesetz entspricht.

3) Der Radius r_2 des größeren Kristalls bleibt praktisch unverändert. Dadurch ist auch die Annahme, daß der ganze Unterschied ΔC_0 als Untersättigung am kleineren Kristall auftritt, gerechtfertigt.

Daraus ergibt sich für die mittlere Auflösungsgeschwindigkeit des kleineren Kristalls:

$$v_m = r_1/t_1 = A/r_2^2 \left[\frac{2r_2 - r_1}{r_2 - r_1} - \frac{2r_2}{r_1} \log \frac{r_2}{r_2 - r_1} \right].$$

Andererseits ist nach (2) die Geschwindigkeit zur Zeit $t = 0$:

$$v_0 = A (r_2 - r_1)^2 / r_1^2 r_2^2.$$

Es gilt also:

$$v_0/v_m = \left(\frac{r_2 - r_1}{r_1} \right)^2 \cdot \left[\frac{2r_2 - r_1}{r_2 - r_1} - \frac{2r_2}{r_1} \log \frac{r_2}{r_2 - r_1} \right].$$

Durch diese Beziehung kann man aus der beobachteten mittleren Auflösungsgeschwindigkeit v_m den Anfangswert v_0 berechnen.

Tabelle II. Anfangsgeschwindigkeiten v_0 bei verschiedenen r_1, r_2 -Werten.

r_1	r_2	d	t_1	v_m	v_0/v_m	v_0	$(1/r_1 - 1/r_2)^2$	$v_0 : (1/r_1 - 1/r_2)^2$
μ	μ	μ	sec	μ/min		μ/min	cm^{-2}	cm^3/min
1,7	5,8	5,0	20	5,1	0,28	1,45	$17 \cdot 10^6$	$8,5 \cdot 10^{-12}$
1,7	4,2	6,7	30	3,4	0,25	0,85	12	7,1
2,5	4,2	3,3	70	2,1	0,20	0,43	2,6	16,5
2,5	4,2	3,3	115	1,3	0,20	0,26	2,6	10,0
3,3	6,7	5,0	140	1,4	0,23	0,33	2,3	14,3
3,3	5,0	3,3	190	1,0	0,18	0,19	1,0	19,0
I:				Mittelwert:		0,58	4,6	12,5
II: 4,4	5,6	4,7	1080	0,24	0,13	0,032	0,23	14,0

d : Entfernung der beiden Kristalle.

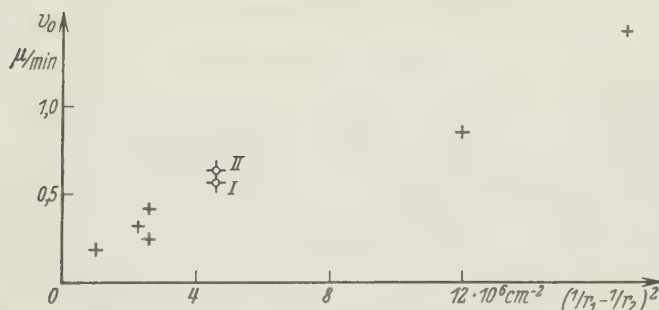


Fig. 5. Anfangsgeschwindigkeit v_0 bei verschiedenen r_1, r_2 -Werten.
Koordinaten des Punktes II 20-mal vergrößert.

In Tab. II sind die Ergebnisse verschiedener Beobachtungen angegeben. Die daraus berechneten Werte v_0 sind wirklich der Größe $(1/r_1 - 1/r_2)^2$ angenähert proportional: In der graphischen Darstellung der Fig. 5 liegen die verschiedenen Punkte angenähert auf einer Geraden durch den Nullpunkt¹⁾. Punkt I ist der Mittel-

1) Insofern die Entfernung d zwischen beiden Kristallen genügend klein ist. Beobachtungen bei größeren Entfernungen, z. B. $> 2r_2$ haben zu wesentlich kleineren Geschwindigkeiten geführt, offenbar weil die große Entfernung die Diffusion erschwert.

punkt der sechs ersten Beobachtungen, während II das an Bild 10 erwähnte Beispiel darstellt,

Wir können jetzt den Wert ΔC_0 berechnen, welcher dem Punkt I entspricht:

$$\Delta C_0 \approx 1,3 \sqrt{0,58/95} \approx 0,10 \text{ g/100 g Lösung.}$$

Und mit dem für 25° C geltenden Wert $C_0 \approx 28 \text{ g/100 g Lösung}$:

$$\Delta C_0/C_0 \approx 3,6 \cdot 10^{-3}.$$

Daraus folgt nach (1), mit $R \approx 8,3 \cdot 10^7$, $T \approx 300$, $\varrho \approx 1,5$, $M = 53$:

$$\sigma \approx 600 \text{ dyn/cm.}$$

In derselben Weise führt Punkt II zu dem Wert:

$$\sigma \approx 620 \text{ dyn/cm.}$$

Zum Vergleich sei der von Hulett aus seinen Versuchsergebnissen für Gips berechnete Wert $\sigma \approx 1000 \text{ dyn/cm}$ erwähnt.

Ähnlich verläuft die Rechnung bei Zugrundelegung einer linearen Beziehung zwischen v und c . Die berechneten v_0 -Werte sind aber der Größe $1/r_1 - 1/r_2$ nicht mehr proportional, sie wachsen deutlich schneller als diese. Benutzt man den Mittelpunkt der sechs ersten Beobachtungen, so ergibt sich:

$$\sigma \approx 70 \text{ dyn/cm,}$$

während Punkt II zu dem noch kleineren Wert $\sigma \approx 20 \text{ dyn/cm}$ führt.

10. Bei diesen Destillationserscheinungen ist das Wachstum der größeren Kristalle so langsam, daß eine Bildung von ebenen Flächen zustande kommen kann. Besonders deutlich tritt dies bei Benutzung der geschlossenen Kammer auf, da in diesem Fall eine länger dauernde Destillation verwirklicht werden kann. Ein Beispiel ist im Bild 11 gezeigt.

III. Verschiedene Beobachtungen.

11. NH_4Cl .

a) Wir betrachten das Bild 12 des wachsenden Dendriten. Irgendeiner von den Nebenästen erster Ordnung bildet Nebenäste zweiter Ordnung fast nur nach der Seite, welche der Wachstumsrichtung entspricht — nach der anderen Seite höchstens viel kleinere Nebenäste. Dies ist leicht erklärt: Auf der Wachstumsseite ist fast die gesamte ursprüngliche Übersättigung vorhanden, während auf der Rückseite durch den vorherigen Nebenast und die aus ihm entstandenen Nebenäste höherer Ordnung ein großer Teil schon verbraucht ist. Auf Grund dieser Bemerkung ist es möglich, in irgendeinem Bild eines fertigen Dendritenteiles, z. B. in den Bildern 36 bis 42, die Wachstumsrichtung sofort anzugeben.

b) Wie schon in § 4 erwähnt, können bei schräger Orientierung des anfänglichen Keimes verschiedene Dendritenformen entstehen. Ein Beispiel ist in Bild 13 gezeigt. Wie eine nähere mikroskopische Untersuchung zeigt, sind in diesem Falle alle drei Hauptachsenrichtungen, nach welchen die verschiedenen Äste wachsen, gegen die Flüssigkeitsschicht angenähert gleich geneigt. Infolgedessen ist ein unbeschränktes Wachstum der Äste nicht möglich. Hat irgendein Ast in seinem Wachstum z. B. das Deckglas erreicht, dann kann er nicht mehr wachsen. An diesem Ende bilden sich dann zwei parallel zu den anderen Hauptachsenrichtungen nach unten wachsende Äste, und das Spiel wiederholt sich weiter. Man sieht auf dem Bilde, daß die Hauptachsenrichtungen in der ganzen Ausdehnung des Dendriten sich nicht merklich ändern.

Solche Fälle finden sich nur bei größeren Übersättigungen verwirklicht. Bei kleinen Geschwindigkeiten richten sich die irgendwie bevorzugt wachsenden Äste der Flüssigkeitsschicht parallel — der Dendrit wird schließlich, auch bei beliebiger Orientierung des anfänglichen Keimes, richtig orientiert.

c) Bei großen Geschwindigkeiten kommt oft eine Gabelung der Spitze des Hauptastes zustande. Statt einer Spitze sind dann zwei dicht nebeneinander wachsende vorhanden: Bild 14. Diese Gabelung kann mehrfach wiederholt werden, z. B. Bild 12, und bei sehr großen Übersättigungen ist der Hauptast durch ein Bündel von nebeneinander wachsenden Ästen ersetzt. Durch Gelatinezusatz wird die Gabelung erleichtert, sie tritt bei kleineren Geschwindigkeiten auf. Wahrscheinlich hat diese Erscheinung kleine, von der wachsenden Spitze getroffene Fremdkörper zur Ursache.

d) Bei sehr großen Übersättigungen mit Gelatinezusatz bilden sich neben den gewöhnlichen Formen auch Dendriten mit gekrümmten Ästen, Bild 15. Besonders interessant ist, daß die am Ende des Wachstums, also bei kleineren Übersättigungen gebildeten letzten Nebenäste, obwohl von beliebig gerichteten Ästen entsprossen, immer einander parallel sind, was auf den einkristallinen Bau des Systems hinweist.

12. NH_4Br .

Es besteht sehr große Ähnlichkeit mit NH_4Cl . Alle bisher für NH_4Cl beschriebenen Erscheinungen sind auch bei NH_4Br beobachtbar. Es bilden sich dieselben Formen, so daß eine unmittelbare Unterscheidung zwischen beiden Substanzen nicht möglich ist. Es zeigt sich nur bei NH_4Br eine größere Neigung zur Bildung von regelmäßigen Dendriten. Eine Gabelung der Spitze wurde auch bei den größten Geschwindigkeiten, z. B. Bilder 16 und 17, nicht beobachtet.

13. $Pb(NO_3)_2$.

Auch bei den größten Übersättigungen, welche durch Kühlung unter Deckglas erreicht werden können, bilden sich ebenflächige Kristalle, Bild 18. Dendriten wachsen erst bei den noch größeren Übersättigungen, welche bei Zusammenwirkung von Abkühlung und Verdunstung einer dünnen Schicht warmer, stark konzentrierter Lösung auftreten — am einfachsten auf einem in die Lösung getauchten Objektträger. Die Beobachtung ist schwierig, weil die Geschwindigkeiten groß sind: Die ersten glatten Stabformen des Bildes 19 wachsen mit etwa 5 mm/min, bei der einfachen dendritischen Form des Bildes 20 wächst die Hauptspitze mit etwa 40 mm/min.

Durch Gelatinezusatz wird die Dendritenbildung erleichtert:

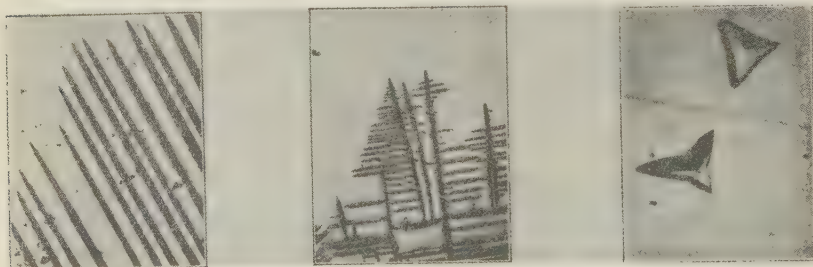
a) Mit Deckglas bilden sich bei den größten durch einfache Kühlung erreichbaren Übersättigungen nicht mehr ebene Flächen, sondern dreieckige Sterne, Bild 21.

b) Bei freier Verdunstung bilden sich Dendriten mit viel kleineren Geschwindigkeiten (Bilder 22, 23), was die Beobachtung ein wenig erleichtert¹⁾. An der Spitze spielen sich Vorgänge ab, welche den bei NH_4Cl ähnlich sind, mit dem Unterschied, daß die Wellenbildung viel unregelmäßiger verläuft.

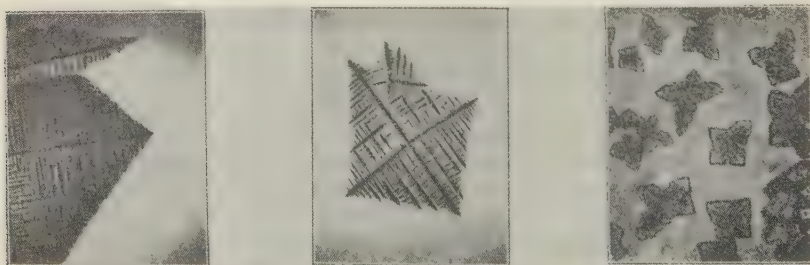
1) Die Verhältnisse sind aber immer wesentlich ungünstiger als bei NH_4Cl : Wegen der Verdunstung ist die Benutzung von starken Objektiven nicht möglich, so daß nur mittlere Vergrößerungen verwendet werden können.



15. NH_4Cl . ($24\times$) 16. NH_4Br . ($7\times$) 17. NH_4Br . ($7\times$) 18. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. ($42\times$)



19. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. ($24\times$) 20. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. ($24\times$) 21. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. ($42\times$)



22. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. ($7\times$) 23. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. ($7\times$) 24. NaBr . ($42\times$)

Bild 15—24.

14. NaCl -Typus.

Im Gegensatz zu den bisher erwähnten Fällen ist hier eine größere Neigung zu Keimbildung vorhanden, so daß nur Dendriten kleinerer Ausdehnung möglich sind. Bei den verschiedenen Substanzen sind immer dieselben Formen verwirklicht.

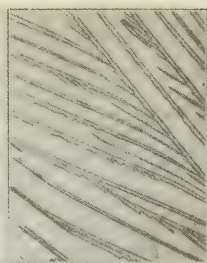
a) NaCl . Kühlung unter Deckglas kann nur zu kleinen Übersättigungen führen, da der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit sehr klein ist. In diesem Falle bilden sich immer ebenflächige Kristalle. Bei gleichzeitiger Kühlung und Verdunstung — in die Lösung getauchter Objektträger ohne Deckglas — bilden sich



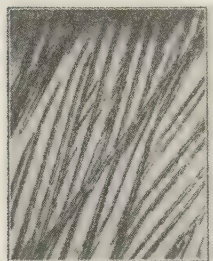
25. KCl . (180 \times)



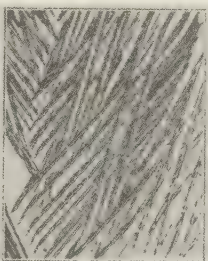
26. KBr . (180 \times)



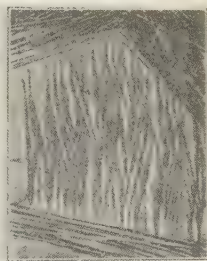
27. NH_4NO_3 . (42 \times)



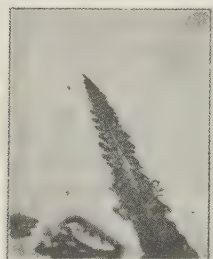
28. NH_4NO_3 . (24 \times)



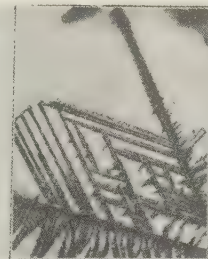
29. NH_4NO_3 . (24 \times)



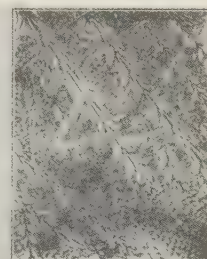
30. NH_4NO_3 . (24 \times)



31. $NaClO_3$. (10 \times)



32. $NaClO_3$. (24 \times)



33. $NaClO_3$. (42 \times)

Bild 25—33.

ausgehöhlte Formen, Bild 2¹⁾. Noch stärkere Übersättigungen werden bei Verstärkung der Verdunstung durch einen schwachen Luftstrom erreicht. Es entstehen dann einfache dendritische Formen, Bild 4, genau wie es in § 2 für KCl beschrieben wurde. Bei noch größeren Übersättigungen — starker Luftstrom — können noch verwickeltere Formen sich bilden, Bild 5. Wie schon in § 4 erwähnt, ist bei diesen letzten Übersättigungen die Spitze des wachsenden Hauptastes nicht mehr eckig,

1) Vgl. Anmerkung 1, S. 91.

sondern abgerundet. Bemerkenswert ist, daß in der in Bild 5 gezeigten endgültigen Form nur ebene Begrenzungen vorhanden, die Abrundungen ganz verschwunden sind. Die Erklärung ist einfach: Kurz vor dem Ende des Wachstums ist die Übersättigung so klein geworden, daß sie einer Bildung von ebenen Flächen entspricht¹⁾.

Ein kleiner Gelatinezusatz — stärkere Zusätze sind nicht möglich, weil bei der Abkühlung eine schnelle Aussalzung auftritt — hat auch hier eine Erleichterung der Dendritenbildung zur Folge: Bild 6 ist bei einfacher Verdunstung ohne Luftstrom entstanden. Die Tatsache, daß auch jetzt dieselben Formen auftreten, zeigt deutlich, daß die Wirkung dieses Zusatzes im wesentlichen auf eine Verminderung der Diffusionsgeschwindigkeit beschränkt ist.

b) $NaBr$. Es tritt hier eine besondere Erscheinung auf. $NaBr$ kristallisiert in der $NaCl$ -Form nur oberhalb 51° , bei tieferen Temperaturen bildet sich ein Hydrat. Ist ein Objektträger in warme konzentrierte Lösung getaucht, dann bilden sich den oben bei $NaCl$ beschriebenen ähnliche Formen (Bild 24), nur am oberen Rande der Flüssigkeitsschicht — offenbar weil an dieser Stelle die Schichtdicke so klein ist, daß durch die Verdunstung eine starke Übersättigung schon vor Abkühlung unter 51° auftritt.

c) KCl , KBr . Der einzige Unterschied gegenüber $NaCl$ ist, daß Dendriten sich viel leichter bilden — schon bei einfacher Kühlung unter Deckglas.

d) Eine besonders interessante Erscheinung tritt bei Verwendung eines schwachen Gelatinezusatzes auf. Ohne Gelatine wird die Flüssigkeit durch Kapillarkwirkung bald um die gebildeten Kristalle gesammelt, und die dazwischen liegenden Gebiete sind vollständig trocken. Bei Gelatinezusatz hingegen bleibt auf diesen Teilen eine sehr dünne Flüssigkeitsschicht haften. Ist in dieser Schicht durch die Verdunstung eine bestimmte Übersättigung erreicht, dann wächst in ihr eine besondere Dendritenform: Bilder 25, 26. Das Charakteristische in dieser Form ist, daß sie viel feiner als alle anderen Dendritenformen ist. Zunächst sind die Äste geradlinig (Bild 25), bei noch dünneren Schichten sind sie gekrümmt und noch feiner geworden (Bild 26). Das Wachstum verläuft ähnlich wie bei NH_4Cl , an der Spitze ist ebenfalls eine Art Wellenbildung beobachtbar.

In den Abschnitten IV und V wird eine Verfeinerung der Dendritenform als Folge erschwelter Diffusion abgeleitet: Die oben beschriebene Erscheinung hängt wahrscheinlich damit zusammen, daß in dieser dünnen Schicht eine gegenüber gewöhnlichen Fällen viel langsamere Diffusion vorhanden ist.

15. NH_4NO_3 .

Dendriten bilden sich leicht auch unter Deckglas. Die Geschwindigkeiten sind aber sehr groß, z. B. für Bild 28 etwa 15 mm/min, so daß eine eingehende Verfolgung der Vorgänge während des Wachstums nicht möglich ist²⁾. Die Spitze ist besonders fein ausgebildet, so daß sie bei den mittleren Vergrößerungen, welche bei diesen Geschwindigkeiten noch verwendbar sind, immer als Nadelspitze erscheint. Nebenäste bilden sich erst in einer gewissen Entfernung von ihr, wo der Hauptast eine gewisse Dicke erreicht hat. Haupt- und Nebenastrichtung schneiden sich unter sehr

1) Bei NH_4Cl ist das nicht der Fall, offenbar weil ebene Flächen erst bei so kleinen Übersättigungen möglich sind, daß das gesamte weitere Wachstum für das Verschwinden der runden Flächen nicht genügt.

2) Zusatz von Gelatine ist wegen sofort auftretender Aussalzung ebenfalls unmöglich.

kleinen Winkeln, in den Bildern 27 bis 30 zwischen 20° und 30° . Wahrscheinlich sind die Unterschiede durch etwas verschiedene Orientierung gegen die Flüssigkeitsschicht zustande gekommen.

Neben- und Hauptastrichtung sind einander gleichwertig: Die Nebenäste sind genau wie der Hauptast entwickelt, und die Nebenäste zweiter Ordnung sind dem Hauptast parallel. Es sind nur zwei solche Richtungen vorhanden, senkrecht zur Flüssigkeitsschicht wachsen keine Äste. Der Dendrit ist also hier ein ebenes Gebilde, was unmittelbar z. B. aus der Möglichkeit einer Überkreuzung zweier unabhängig wachsenden Äste hervorgeht.

Eine neue, dem NH_4NO_3 eigentümliche Erscheinung ist in den Bildern 27 bis 30 gezeigt. Am Anfang und Ende ihres Wachstums sind die Nebenäste anders gerichtet als beim normalen Wachstum. Die Richtung größter Wachstumsgeschwindigkeit ist also von der Übersättigung abhängig¹⁾. Die der kleineren Übersättigung entsprechende Richtung liegt dem Hauptast näher, der Übergang von der einen zur anderen ist stetig. Auch die Hauptastrichtung ist am Anfang oder Ende des Wachstums verändert, sie ist mit der Anfangsrichtung der Nebenäste identisch geworden: Bei kleinen Übersättigungen ist nur eine Richtung größter Wachstumsgeschwindigkeit vorhanden, welche die Halbierende des Winkels der beiden bei großen Übersättigungen bevorzugten Richtungen zu sein scheint. Dieses Ergebnis wird auch durch unmittelbare Beobachtung bestätigt: Ein Ast, welcher schon vor der vollständigen Abkühlung der Lösung wächst, wird später bei Erreichung einer bestimmten Übersättigung nach zwei beiderseits gleich geneigten Richtungen verzweigt.

Wirkungen der Oberflächenspannung sind bei NH_4NO_3 ebenfalls bemerkbar. In den Bildern 29, 30 ist die Abschneidung der Nebenäste vom Hauptast zu sehen.

16. $NaClO_3$.

Es sind verschiedene Dendritenformen möglich, welche wahrscheinlich verschiedenen Modifikationen der Substanz entsprechen. Die relativ langsame Spitze des Bildes 31 kann auch unter Deckglas wachsen. Besonders interessant ist eine andere Spitzenform, welche erst bei größeren Übersättigungen (freie Verdunstung) auftreten kann. Sie ist der NH_4NO_3 -Spitze sehr ähnlich, aber viel feiner — im Mikroskop ist sie nicht mehr deutlich sichtbar — und äußerst schnell. Eine mikroskopische Verfolgung des Wachstums ist infolgedessen überhaupt unmöglich.

Bild 32 entspricht einer solchen Spitze. Das ganze System ist fast momentan entstanden, später wächst nur die Dicke der Äste und die kleinen seitlichen Nebenäste. Die Spitze ist sehr instabil. Durch das kleinste Hindernis wird sie zerstört, und an dieser Stelle entsteht eine schräge langsame Fläche (vgl. Bild 32). Ferner scheint auch ihre erste Bildung besonders schwierig zu sein: Spitzen dieser Art sind relativ zu den anderen nur selten verwirklicht.

Während des Wachstums der langsameren Formen treten starke Flüssigkeitsströmungen auf, welche der wachsenden Spitze entgegenlaufen und längs der Seitenfläche des Kristallstabes sich weiter fortsetzen. Diese Strömungen stehen mit der Bildung der in Bild 33 gezeigten interessanten Form in engem Zusammenhang:

Diese Form wächst in der sehr dünnen Flüssigkeitsschicht, welche nach einiger Zeit auf dem Objektträger (ohne Deckglas und Gelatine) zwischen den größeren Kristallen übrigbleibt. Es handelt sich um eine unterbrochen wachsende Stabform. Bei dieser Schichtdicke ist nämlich die Verwirklichung einer stationären Strömung

1) Anfang und Ende des Nebenastes sind bei kleinerer Übersättigung gewachsen.

der Flüssigkeit gegen die wachsende Spitze hin nicht möglich. Während des Wachstums wird in der Umgebung der Spitze die Schichtdicke schließlich so klein, daß das Wachstum zum Stillstand kommt. Jetzt tritt aber neue Zufuhr aus entfernteren Teilen der Flüssigkeit auf, was neues Wachstum ermöglicht. Von dem zunächst erreichten Scheitelpunkt aus springt dann eine neue Spitze in die Flüssigkeit hinein. Diese wächst während einer gewissen Zeit, um nachher ebenfalls zum Stillstand zu kommen, und das Spiel wiederholt sich weiter. Die Stabform ist in dieser Weise durch eine Pfeilreihe ersetzt. Das Wachstum ist angenähert periodisch. Die größeren Pfeile entsprechen den relativ größeren Schichtdicken, ihre Wachstumsperiode ist von der Größenordnung einer Sekunde. Es ist bei ihnen der Anfang einer Bildung von seitlichen Nebenästen deutlich erkennbar. Die kleineren Pfeile sind bei kleineren Schichtdicken entstanden, ihre Periode ist entsprechend kleiner.

IV. Vorgänge an der Spitze.

Nach der Beschreibung des § 4 ist die Bildung von Nebenästen bei NH_4Cl eine Folge der im Bild 7 gezeigten gewellten Ausbildung der Kristallfläche an der Spitze des wachsenden Hauptstabes. Die Vorgänge an der Spitze sind also für das dendritische Wachstum von grundlegender Bedeutung. Durch ihre Erklärung wird auch das ganze Problem der Dendritenbildung im wesentlichen gelöst.

Die Gleichungen des Wachstumsproblems.

17. Bei ruhendem Lösungsmittel entsteht durch ein Konzentrationsgefälle — grad C ein Salzstrom w (Salzmenge, die pro sec durch den cm^2 tritt):

$$w = -D \text{ grad } C.$$

D ist die Diffusionskonstante. Die Substanzerhaltung fordert die Diffusionsgleichung:

$$-\text{div } w = D \Delta C = \partial C / \partial t. \quad (3a)$$

Wir denken uns ferner einen Kristall nach einer ebenen Fläche derart wachsen, daß die Grenzfläche in dem ruhenden Lösungsmittel unbewegt bleibt. Der Kristall muß dann mit der Wachstumsgeschwindigkeit v der Fläche zurückgezogen werden. Die Substanzerhaltung fordert, wenn n die äußere Normale des Kristalls bedeutet:

$$-w_n = D \partial C / \partial n = \varrho v, \quad (3b')$$

ϱ Dichte des Kristalls. Wir machen nun den Ansatz, daß die WG eine Funktion der an der Kristallfläche herrschenden Übersättigung $C - C_0$ (C_0 Sättigungskonzentration), der Flächenart (also der Normalenrichtung n) und eventuell der Temperatur und anderer Parameter ist:

$$v = f(C - C_0, n, T, \dots).$$

Da jedoch über diese Funktion kaum experimentelle Daten vorliegen, werden wir sie ersetzen durch

$$v = k/q \cdot (C - C_0). \quad (3b'')$$

k ist die Reaktionsgeschwindigkeit der betrachteten Fläche, die im allgemeinen keine Konstante, sondern von der Übersättigung $C - C_0$ abhängig ist. Aus (3b') und (3b'') erhalten wir:

$$D \partial C / \partial n = k (C - C_0). \quad (3b)$$

Dazu kommt noch die Bedingung im Unendlichen, welche der totalen Übersättigung $C_\infty - C_0$ Rechnung trägt:

$$C \rightarrow C_\infty \text{ in großer Entfernung vom Kristall.} \quad (3c)$$

In einfachster Verallgemeinerung werden wir Gleichungen (3) auch auf das Wachstum eines Kristalls mit runder Oberfläche anwenden. k ist von der Übersättigung $C - C_0$ an der betrachteten Stelle M der Oberfläche, wie auch von der Richtung n_0 der entsprechenden Flächennormale abhängig. Dabei bleibt die vom Kristallwachstum verursachte Flüssigkeitsströmung vernachlässigt.

18. Bei sehr kleinen Übersättigungen, bei welchen ein Kristall mit ebenen Flächen wachsen kann, ist Gleichung (3b''), also auch (3b) sicher nicht gültig. Nach (3b') müßte nämlich die normale Ableitung $\partial C / \partial n$ längs jeder eben bleibenden Kristallfläche einen konstanten Wert behalten. Dann kann aber die Kristallfläche wegen (3a) nicht mit einer Fläche gleicher Konzentration zusammenfallen. Die Oberflächenübersättigung $C - C_0$ ist also längs der Kristallfläche veränderlich: Gleichung (3b'') steht mit der Möglichkeit des Wachstums mit ebenen Flächen in Widerspruch.

Dieses Verhalten ist auf Grund der Kossel-Stranskischen Betrachtungen zu erklären. Bei kleinen Übersättigungen ist die Wahrscheinlichkeit einer ersten Ablagerung von Ionen auf einer vollendeten Netzebene viel kleiner als die für die Ablagerung neben schon vorhandenen Teilen der neuen Netzebene, die »Tangentialgeschwindigkeit« v_t viel größer als die »Normalgeschwindigkeit« v_n . Obwohl die erste Ablagerung hauptsächlich um die Kanten stattfindet, weil an diesen die Übersättigung $C - C_0$ größer ist¹⁾, bleibt die Kristallfläche eben, da wegen des großen v_t jede neue Netzebene schnell sich bis zur Flächenmitte vollendet: Die Kristallfläche verschiebt sich als ein Ganzes.

1) Eine spezielle Bevorzugung der ersten Ablagerung an den Kanten, wie es beim NaCl -Typus der Fall ist, wird den obigen Effekt verstärken. Daß ihr nicht die Hauptbedeutung zukommt, wurde in § 3 gezeigt.

Wächst nun die Übersättigung, so wird das Verhältnis $v_t : v_n$ immer kleiner. Ist es aber klein genug, von der Größenordnung Eins geworden, dann hat eine erste Ablagerung an der Kante überhaupt keine Bedeutung für die Flächenmitte; allgemeiner ist die Verschiebungsgeschwindigkeit an einem Punkt der Kristallfläche nur von den an diesem Punkt herrschenden Bedingungen abhängig: Oberhalb einer bestimmten Grenzübersättigung sind die Gleichungen (3) anwendbar; dieser Bereich der runden Kristallflächen scheint bei allen Kristallen vorhanden zu sein.

Bei Kristallen mit wenigen, einfachen Flächen (NaCl) ist dieser Bereich mehr oder weniger schwer zu erreichen. Dagegen bei Kristallen mit vielen, nicht einfach indizierten Flächen (NH_4Cl) sind runde Formen sogar schwer zu vermeiden.

Eine Verminderung der Diffusionskonstante D wird, bei gegebener Übersättigung, beide Geschwindigkeiten v_t und v_n verkleinern, wahrscheinlich aber die größere v_t mehr: Durch Verminderung von D (z. B. Zusatz von Gelatine) ist ein früheres Auftreten von runden Flächen zu erwarten, wie es wirklich beobachtet wird (vgl. Bilder 18 und 24 bei $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$).

Wachstum von stabförmigen Kristallen. Beständige Formen.

19. Mit Hilfe von Gleichungen (3) untersuchen wir näher das Wachstum eines stabförmigen Kristalles. Wir beschränken uns auf den Fall des stationären Wachstums, bei welchem die Form der wachsenden Spitze sich unverändert weiter verschiebt. Unser Ziel ist, Eigenschaften dieser Form, die wie eine beständige Form nennen werden, kennenzulernen.

Wir vereinfachen unser Problem, indem wir den wirklichen Vorgang als Überlagerung von zwei Teilvorgängen betrachten:

a) Der Kristall wird nach hinten mit der umgekehrten Wachstumsgeschwindigkeit $-v$ zurückgezogen. Die Fläche der Spitze bleibt dann im Raum unbewegt. Der Diffusionsvorgang innerhalb der Flüssigkeit ist ein stationärer, Gl. (3a) ist auf die Laplacesche Form vereinfacht:

$$\Delta C = 0.$$

b) Um zum wirklichen Vorgang zurückzukommen, müssen wir die Flüssigkeit mit der Geschwindigkeit $-v$ gegenüber dem ruhenden Kristall bewegen und den Einfluß der dadurch entstandenen Strömung bestimmen.

Uns wird im folgenden hauptsächlich das Teilproblem a) beschäftigen, während der Vorgang b) erst später durch Abschätzung berücksichtigt werden soll.

20. Betrachten wir zunächst den Fall eines »reinen Diffusionsvorganges«: k/D unendlich groß. Nach Gl. (3b) gilt dann für jeden Punkt der Kristallfläche:

$$C = C_0,$$

die Kristallfläche fällt mit einer Äquipotentialfläche zusammen. Es läßt sich nun leicht zeigen, daß in diesem Fall irgendein Rotationsparaboloid eine beständige Form bildet. Die Feldstärke am Punkt M eines leitenden Paraboloids ist nämlich der Quadratwurzel der Entfernung EM vom Brennpunkt E umgekehrt proportional¹⁾.

Legt man aber senkrecht zur Fläche des Paraboloids eine der Größe $1/\sqrt{EM}$ proportionale Strecke MM' , so liegen alle Endpunkte M' , wie eine einfache Rechnung zeigt, auf dem um die Strecke AA' parallel verschobenen anfänglichen Paraboloid (Fig. 6).

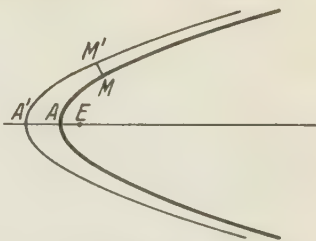


Fig. 6. Beständige Form für $k/D = \infty$: Rotationsparaboloid.

21. Nehmen wir nun an, die Größe k/D habe einen endlichen, aber konstanten, von Übersättigung und Normalenrichtung unabhängigen Wert. Die Konzentration auf der Kristallfläche ist jetzt von der Sättigungskonzentration C_0 verschieden, und längs der Kristallfläche veränderlich (Fig. 7). Sie hat ein Maximum C_A am Scheitelpunkt A , da diesem Punkt die größte Feldstärke entspricht, und strebt dem Wert C_0 zu, wenn der Punkt M sich von A immer weiter entfernt.

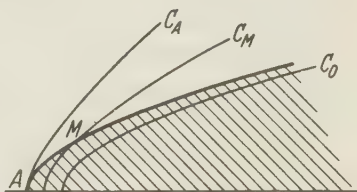


Fig. 7. Äquipotentialflächen für endliches k/D .

Ist uns die Konstruktion einer für eine bestimmte totale Übersättigung $C_\infty - C_0$ beständigen Form gelungen, so bleibt sie auch bei irgendeiner anderen Übersättigung beständig: Die Form der Äquipotentialflächen bleibt unverändert, nur die Übersättigungen sind im Verhältnis der totalen geändert. Alle anderen beständigen Formen sind aus der bekannten durch bloße Maßstabänderung zu erhalten: Jede von ihnen ist durch eine Länge, am zweckmäßigsten durch den Krümmungsradius r am Scheitelpunkt vollständig bestimmt. Es sind also im ganzen

Ist uns die Konstruktion einer für eine bestimmte totale Übersättigung $C_\infty - C_0$ beständigen Form gelungen, so bleibt sie auch bei irgendeiner anderen Übersättigung beständig: Die Form der Äquipotentialflächen bleibt unverändert, nur die Übersättigungen sind im Verhältnis der totalen geändert. Alle anderen beständigen Formen sind aus der bekannten durch bloße Maßstabänderung zu erhalten: Jede von ihnen ist durch eine Länge, am zweckmäßigsten durch den Krümmungsradius r am Scheitelpunkt vollständig bestimmt. Es sind also im ganzen

1) Maxwell, J. C., Elektrizität und Magnetismus I, 1883. Die Schwierigkeit im Unendlichen — unendlich großes $(C_\infty - C_0)$ — ist durch die Berücksichtigung der endlichen Länge des Kristallstabes zu beseitigen. Das Paraboloid ist in Wirklichkeit nur die Spitze eines sehr langgestreckten Ellipsoids.

zweifach unendlich viele Wachstumsfälle möglich, welche den Wertepaaren ($C_\infty - C_0, r$) eindeutig entsprechen.

Feinheit der Spitze und Übersättigung.

22. Wir versuchen jetzt der Wirklichkeit etwas näher zu kommen, indem wir folgende zwei Effekte berücksichtigen:

a) Die Reaktionsgeschwindigkeit ist von der Normalenrichtung abhängig. Wir werden vorläufig annehmen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit ein Maximum $k + \Delta k$ in der Richtung der Stabachse besitzt, während sie in Richtungen, welche der Stabachse nicht sehr nahe liegen, den konstanten Wert k hat.

b) Die Oberflächenspannung bewirkt eine mit der Krümmung der Kristallfläche wachsende Erhöhung der Sättigungskonzentration. Es ist naheliegend anzunehmen, daß diese Erhöhung nur in der Nähe des Punktes A einen merklichen Wert ΔC_0 hat, während sie in weiter entfernten Stellen verschwindend klein ist. ΔC_0 ist dem Radius r nahezu umgekehrt proportional (Formel (1) in § 9 mit $r_1 = r, r_2 = \infty$).

Der erste Effekt allein würde zu einer dauernden Verfeinerung der Kristallspitze führen, der zweite zu einer Abflachung. Sind in einem bestimmten Fall beide Effekte gleich stark, dann wächst die Kristallspitze ungestört weiter. Eine beständige Form muß also der Bedingung genügen:

$$(k + \Delta k) (C_A - C_0 - \Delta C_0) = k(C_A - C_0),$$

oder

$$\Delta C_0 = (C_A - C_0) \cdot \Delta k / (k + \Delta k). \quad (4)$$

Bei einer bestimmten Übersättigung ist also, bei Berücksichtigung von Anisotropie der Reaktionsgeschwindigkeit und von Oberflächenspannung, nur eine beständige Form möglich, deren Krümmung durch Gl. (4) bestimmt ist.

Da $\Delta k/k$ in erster Näherung von der Übersättigung unabhängig sein wird, ferner $C_A - C_0$ mit $C_\infty - C_0$ monoton wächst, folgt aus Gl. (4), daß die Krümmung der Kristallspitze mit der Übersättigung wachsen muß. Dieses Ergebnis wird von den Beobachtungen bestätigt: Bei größeren Kristallisationsgeschwindigkeiten ist die Kristallspitze feiner als bei kleineren.

23. Wir kehren nochmals zur Fig. 7 zurück und untersuchen die Folgerungen, welche eine Vergrößerung von k/D mit sich bringt. Bei festgehaltener Gestalt der Kristallspitze kann die Form der Äquipotentialflächen nicht mehr dieselbe bleiben. Die Konzentration C_A wird einen kleineren Wert annehmen, die Flächen C_A und C_0 der Kristall-

fläche sich nähern¹⁾. Die Fläche C_A wird also beim größeren k/D -Wert eine stärkere Krümmung am Punkt A aufweisen, infolgedessen wird das Verhältnis $(\partial C/\partial n)_A : (\partial C/\partial n)_M$ einen größeren Wert annehmen. Die bei dem früheren, kleineren k/D -Wert beständige Kristallform ist also nicht mehr beständig: Der Punkt A verschiebt sich schneller als M , die Spitze strebt nach Verfeinerung.

Am einfachsten kann man die Größe k/D durch Verminderung von D vergrößern, z. B. durch Zusatz von Gelatine²⁾. Das obige Ergebnis stimmt dann mit der experimentellen Feststellung überein, daß eine Verminderung der Diffusionskonstante eine Verstärkung der Spitzenwirkung zur Folge hat.

24. Wie aus Fig. 8 ersichtlich, ist die Strömung der Flüssigkeit um die Kristallspitze einer Erleichterung der Diffusion gleichwertig: Die Flüssigkeit bewegt sich von Stellen größerer nach Stellen kleinerer Konzentration. Die Wirkung ist am stärksten in der Umgebung des Punktes A , weil hier der Konzentrationsgradient seinen größten Wert hat und die Flüssigkeit sich senkrecht zu den Äquipotentialflächen bewegt. Dagegen fällt sie schnell ab, wenn der Punkt M sich seitlich entfernt: Die Verschiebung der Kristallspitze innerhalb der Flüssigkeit muß die Spitzenwirkung verstärken.

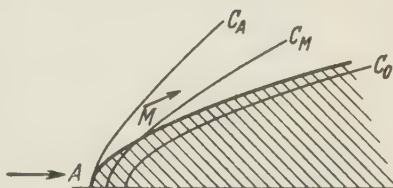


Fig. 8. Wirkung der Flüssigkeitsströmung.

Bei der Auflösung eines stabförmigen Kristalls liegen die umgekehrten Verhältnisse vor. Die Flüssigkeitsbewegung wirkt der Diffusion entgegen, die Wirkung ist nochmals beim Punkt A am stärksten: Der Punkt A wird sich bei der Auflösung langsamer als beim Wachstum verschieben. Wahrscheinlich ist diese Bemerkung für die Erklärung der viel feineren Spitzen, welche bei der Auflösung von Kristallstäben auftreten (Bild 34 bei NH_4Cl), von Bedeutung.

Bedingung für die Bildung von Stabformen. Erste kritische Übersättigung.

25. In § 22 wurde gezeigt, daß mit sinkender Übersättigung die Kristallspitze immer stumpfer wird. Dabei wird die Dicke des Kristallstabes im Vergleich zur Gesamtlänge immer größer, die Stabform immer weniger ausgeprägt. Es ist klar, daß sie schließlich durch die stets vor-

1) Am einfachsten kann man das aus dem Grenzübergang $k/D \rightarrow \infty$ schließen. Die Flächen C_A und C_0 fallen im Grenzfall mit der Kristallfläche zusammen.

2) Unter der Annahme, daß dabei die Reaktionsgeschwindigkeit k sich nicht merklich ändert.

handenen kleinen Störungen völlig überdeckt werden wird: Stabformen sind nur oberhalb einer bestimmten Übersättigung möglich. Wir werden diese kritische Übersättigung mit $(C_\infty - C_0)_I$ bezeichnen¹⁾.

Dem Wert $(C_\infty - C_0)_I$ der totalen Übersättigung entspricht ein Wert $(C_A - C_0)_I$ der Oberflächenübersättigung am Scheitelpunkt *A*, welcher für die folgenden Betrachtungen von Wichtigkeit ist. Praktisch interessant ist auch die Geschwindigkeit v_I , mit der sich die Spitze dieser ersten möglichen Stabform verschiebt. Sie ist wesentlich größer bei Kristallen, die eine große Neigung zur Bildung von ebenen Flächen aufweisen, als bei Kristallen, welche leicht runde Formen bilden. Es wurde z. B. bei NH_4Cl Wachstum von Stabformen mit einer Geschwindigkeit von 0,05 mm/min beobachtet, während bei $Pb(NO_3)_2$ die erste mögliche Stabform (Bild 19) eine Geschwindigkeit von etwa 5 mm/min besitzt.

Es soll ausdrücklich bemerkt werden, daß das Vorhandensein einer die Größe $(C_\infty - C_0)_I$ überschreitenden totalen Übersättigung für das Wachstum von Stabformen nur notwendig, nicht auch hinreichend ist. Die erste Bildung einer Stabform ist erst möglich, wenn an einer Stelle der Kristallfläche die Oberflächenübersättigung die Größe $(C_A - C_0)_I$ überschreitet. Das ist aber nicht immer verwirklicht, wenn die totale Übersättigung nur wenig größer als $(C_\infty - C_0)_I$ ist: Bei Übersättigungen, welche die kritische wenig überschreiten, ist die erste Bildung von Stabformen von speziellen Umständen abhängig (vgl. § 26).

Wie zu erwarten, führt eine Verminderung der Diffusionskonstante stets zu kleineren Werten der Größen $(C_\infty - C_0)_I$ und v_I .

Bedingung für die Bildung von Nebenspitzen. Zweite kritische Übersättigung.

26. In einem letzten Schritt berücksichtigen wir jetzt auch die Tatsache, daß die Größe k in Wirklichkeit nicht nur ein Maximum, sondern deren mehrere besitzt. Einfachheitshalber werden wir den Fall eines kubischen Kristalls betrachten, bei welchem der Maximalwert $k + \Delta k$ den drei Hauptachsenrichtungen zukommt, wie z. B. bei NH_4Cl .

Offenbar ist jetzt das Wachsen von glatten Kristallstäben im allgemeinen nicht möglich. Es sind auf der Seitenfläche des Stabes Stellen *M* vorhanden (Fig. 7), bei welchen die Flächennormale nahezu mit einer zweiten Achsenrichtung zusammenfällt, welche also der Spitze *A* gleichwertig sind: Es ist eine Bildung von seitlichen, senkrecht zur Stabachse

1) Bei Kristallen, welche leicht ebene Flächen bilden, ist die Größe $(C_\infty - C_0)_I$ mit der Grenze des Bereiches von ebenen Flächen nahezu identisch. Die Rolle der oben genannten Störungen wird von der Neigung zur Bildung von ebenen Flächen übernommen. Dagegen ist z. B. bei NH_4Cl die Grenze zwischen ebenen und runden Flächen viel kleiner als $(C_\infty - C_0)_I$.

gerichteten Nebenspitzen zu erwarten (Fig. 9). Die Bedingungen, unter welchen sich diese Nebenspitzen auch wirklich bilden, sind auf Grund der früheren Betrachtungen leicht anzugeben:

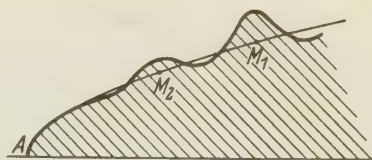


Fig. 9. Bildung von Nebenästen.

Fig. 7 zeigt, daß die Oberflächenübersättigung $C_M - C_0$ beim Entfernen des Punktes M von A schnell abfällt. Andererseits ist für die erste Bildung einer Nebenspitze ein Wert der Oberflächenübersättigung notwendig, welcher größer als $(C_A - C_0)_I$ ist. Ferner soll der Punkt, an dem diese Bildung stattfinden wird, eine Grenzlage M' nicht überschreiten, da die Flächennormale mit der zweiten Achsenrichtung nahezu zusammenfallen muß. Daraus folgt als Bedingung für die Bildung von Nebenspitzen:

$$C_{M'} - C_0 > (C_A - C_0)_I. \quad (5)$$

Bei totalen Übersättigungen, die nur wenig größer als $(C_\infty - C_0)_I$ sind, ist diese Bedingung sicher nicht erfüllt, die Stabform bleibt glatt. Bildung von Nebenspitzen ist erst oberhalb einer zweiten kritischen Übersättigung $(C_\infty - C_0)_{II}$ möglich.

Ist die Übersättigung größer als $(C_\infty - C_0)_{II}$, dann wird sich eine ganze Reihe von Nebenspitzen bilden, wie es Bild 7 zeigt. Durch die Bildung der Nebenspitze M_1 (Fig. 9) ist nämlich die Übersättigung nur in ihrer nächsten Umgebung erniedrigt. Beim Weiterwachsen der Hauptspitze wird die Bedingung (5) an einem gewissen Punkt M_2 nochmals erfüllt. An dieser Stelle wird eine neue Nebenspitze entstehen, und dieser Vorgang wiederholt sich weiter. Offenbar bleibt im stationären Wachstumsvorgang der Abstand zwischen nacheinander folgenden Nebenspitzen konstant. Nebenspitzen bilden sich natürlich auch nach der anderen, zur Stabachse senkrechten Haupttrichtung.

Daß die erste Bildung einer Stabform nur dann stattfinden kann, wenn die Oberflächenübersättigung eine Mindestgröße $(C_A - C_0)_I$ überschreitet, geht auch aus folgender Beobachtung unmittelbar hervor: Eine glatte Stabform kann in einer Übersättigung, die wenig größer als $(C_\infty - C_0)_I$ und kleiner als $(C_\infty - C_0)_{II}$ ist, ungestört weiter wachsen. Bewirken wir jetzt durch Abkühlung der Lösung eine Steigerung der Übersättigung über den Wert $(C_\infty - C_0)_{II}$, dann verfeinert sich zunächst die Kristallspitze bis zu der Form, die der neuen Übersättigung entspricht. Erst auf dieser verfeinerten Spitze bilden sich Nebenspitzen, dagegen bleibt der dickere, früher in der kleineren Übersättigung gebildete Teil des Kristallstabes dauernd glatt: Der große Durchmesser des Kristalls hat eine kleine Feldstärke an der Oberfläche zur Folge; nach Gl. (3b) bleibt dann auch die Oberflächen-

übersättigung klein, deshalb ist die Bildung einer Spitze nicht möglich, obwohl die totale Übersättigung weit größer als $(C_\infty - C_0)_I$ ist¹⁾.

V. Entwicklung der Nebenspitzen.

Bildung von Nebenästen.

27. Bei totalen Übersättigungen, welche die kritische $(C_\infty - C_0)_{II}$ nur wenig überschreiten, ist eine Weiterentwicklung der Nebenspitzen nicht möglich: Die Übersättigung in der unmittelbaren Nähe des Kristallstabes fällt mit der Zeit schnell ab, infolgedessen hört das Wachstum der Nebenspitzen bald auf. Wächst aber die totale Übersättigung, so wächst mit ihr auch die Anfangsgeschwindigkeit der Nebenspitzen. Es wird schließlich ein Zustand erreicht, wo der zeitliche Abfall der Übersättigung in der Umgebung des Kristallstabes durch die genügend schnelle Verschiebung der Nebenspitze völlig kompensiert wird. Das Wachstum der Nebenspitze ist dann nicht mehr verzögert, es entsteht aus ihr ein weiterwachsender Sekundärstab. Wir werden diese Sekundäräste im folgenden Nebenäste nennen.

28. Die Abstände zwischen benachbarten Nebenästen sind im Anfang ihrer Entwicklung sehr klein²⁾ (vgl. Bild 7), infolgedessen ist ihre Wechselwirkung äußerst stark. Erfährt einer von diesen Ästen wegen irgend-einer Ursache eine kleine Verzögerung, so genügt dies, um seine Spitze ins Feld der benachbarten Nebenäste zu bringen. Die Übersättigung an der Spitze fällt schnell ab, das Wachstum wird stark verzögert und schließlich kommt der Ast zum Stillstand — alles im schnellsten Tempo. Jetzt kommt die Wirkung der Oberflächenspannung zur Geltung (§ 6), und der zurückgebliebene Ast löst sich auf, nach einigen Sekunden ist er ganz verschwunden.

Von der gesamten Anzahl der im Anfang gebildeten Nebenäste bleibt nach Beendigung dieser ersten Entwicklungsperiode ungefähr der fünfte Teil übrig (vgl. Bilder 7 und 9). Die Entfernungen zwischen

1) Ein ähnlicher Fall ist in Bild 30 bei NH_4NO_3 gezeigt. Dabei haben sich zuerst die Dendriten oben und unten gebildet, bei weiterer Abkühlung wurde später der mittlere von einem entfernteren Anfangspunkt vorgeschickt: Aus den dicken letzten Ästen der seitlichen Dendriten ist keine Spitze entstanden, obwohl eine für dendritisches Wachstum genügende Übersättigung vorhanden war. .

2) Die folgende Beschreibung ist hauptsächlich aus Beobachtungen an NH_4Cl entstanden — eine Verfolgung von ähnlichen Einzelheiten an anderen Substanzen ist wegen verschiedener ungünstiger Umstände, insbesondere wesentlich größerer Geschwindigkeiten, nicht möglich gewesen. Wahrscheinlich aber sind diese Bemerkungen von allgemeinerer Bedeutung, da NH_4Cl ein typisches Beispiel für die dendritische Kristallisation zu bilden scheint.

benachbarten Nebenästen sind jetzt also etwa fünfmal größer¹⁾, ihre Wechselwirkung viel schwächer geworden. Andererseits ist die Zunahme der Abstände von einer Zunahme der Astdicke begleitet, welche eine gewisse Unempfindlichkeit gegen die Oberflächenspannung mit sich bringt. Die weitere Entwicklung zeigt einen viel ruhigeren Gang.

Eine nähere rechnerische Untersuchung der beschriebenen ersten Entwicklungsperiode wäre schwierig, da die sehr kleinen Abstände der Nebenäste die Verwendung von einfachen Approximationsmethoden nicht gestatten — andererseits würde den aus einer solchen Untersuchung zu erwartenden Ergebnissen kein besonderes Interesse zukommen. Wir werden uns im folgenden ausschließlich mit der weiteren, ruhigeren Entwicklung der Nebenäste beschäftigen.

Für die folgenden Betrachtungen sind die Bedingungen für eine regelmäßige Bildung von Nebenspitzen (wie bei NH_4Cl) unwesentlich. Es genügt anzunehmen, daß durch irgendeine Ursache²⁾ eine Bildung von Nebenästen erfolgt ist.

29. Ein Nebenast wird während seines Wachstums von folgenden Seiten beeinflusst:

a) Vom Kristallstab, zu welchem er als Nebenast gehört. Wir wollen diesen Kristallstab kurz Hauptast nennen³⁾.

b) Von anderen, parallel zu ihm wachsenden Ästen. Diese sind die dem betrachteten homologen, vom selben Ast entstandenen Nebenäste, oder — wenn wir Nebenäste zweiter Ordnung betrachten — auch der Hauptast selber (Fig. 10).

Einflüsse von Ästen, welche zu anderen, vom betrachteten ganz unabhängigen dendritischen Systemen gehören, dürfen außer acht gelassen werden, da wir uns für die freie Entwicklung eines Systems interessieren.

Offenbar wird der Einfluß a) immer kleiner, je mehr sich die Spitze des Nebenastes vom Hauptast entfernt, um schließlich oberhalb einer bestimmten Entfernung praktisch zu verschwinden. Wahrscheinlich ist er nur während der ersten Entwicklungsperiode der Nebenäste von Bedeutung. Deswegen werden wir im folgenden auf eine rechnerische Berücksichtigung dieses Einflusses verzichten und uns mit einer Abschätzung seiner Gesamtwirkung begnügen. Unsere Aufmerksamkeit soll auf den

1) Der nicht konstante Wert dieser Entfernung (Bild 9) zeigt deutlich, daß bei der Entwicklung der Nebenäste zufällige Störungen eine wesentliche Rolle spielen.

2) Als eine solche kann z. B. die Unebenheit der Seitenfläche des Kristallstabes dienen, wie das bei den stabförmigen KCl -Kristallen der Fall ist (vgl. Bild 1).

3) Die Bezeichnung ist nur relativ: Der Hauptast kann selber Nebenast eines weiter entfernten Kristallstabes sein.

Einfluß b) beschränkt werden, weil dieser, während des ganzen Wachstums der Äste wirkend, für die Entwicklung des Systems eine viel größere Bedeutung besitzt.

Ein spezielles Diffusionsproblem: Einfluß des Hauptastes auf Nebenäste zweiter Ordnung.

30. Wir werden zunächst folgenden einfachen Fall von Beeinflussung untersuchen: Am Punkt O des Hauptastes HA (Fig. 10) ist ein Nebenast NA_I entstanden, welcher aus irgendwelchen Ursachen über seine Homologen schnell weiterwächst. In der Umgebung von O sind also keine, oder nur sehr kleine dem NA_I homologe Nebenäste vorhanden. Vom NA_I entstehen dann bald Nebenäste zweiter Ordnung NA_{II} . Diese wachsen dem Hauptast parallel, sind also seinem Einfluß dauernd unterworfen: Sie wachsen immer langsamer, um schließlich zum Stillstand zu kommen. Die Gesamtlänge l , welche ein NA_{II} erreicht, wird offenbar um so größer, je größer seine Entfernung x vom Hauptast ist. Wir werden versuchen, das Gesetz $l(x)$ angenähert zu bestimmen.

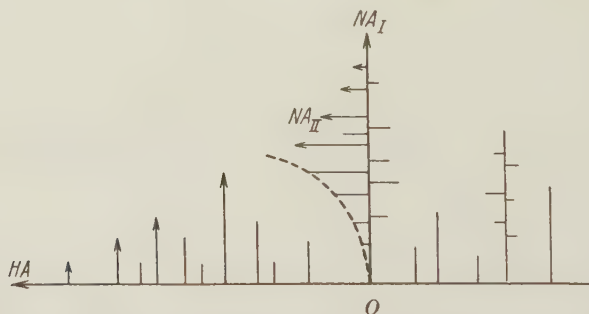


Fig. 10. Einfluß des Hauptastes auf Nebenäste zweiter Ordnung.
Der Pfeil soll noch wachsende Äste bedeuten.

Wir führen folgende vereinfachende Annahmen ein:

- Ein NA_{II} ist während seines Wachstums nur dem Einfluß des HA unterworfen. Wir vernachlässigen also die Wirkung des NA_I und der benachbarten NA_{II} .
- Für die Bestimmung des zeitlichen Abfalls der Übersättigung an irgendeinem Punkt M ersetzen wir den HA durch eine unendlich ausgedehnte ebene Kristallfläche, die durch die HA -Achse senkrecht zum NA_I geht. Diese Ebene sei momentan in jenem Zeitpunkt entstanden, an dem die Spitze des HA den Punkt O erreicht hat. Dieser Zeitpunkt wird als $t = 0$ gewählt.
- Die Reaktionsgeschwindigkeit k ist unendlich groß, an der Kristallfläche herrscht also dauernd die Sättigungskonzentration C_0 .

Wir schreiben:

$$C - C_0 = c, \quad C_\infty - C_0 = c_0. \quad (6)$$

Die Lösung des ebenen Problems

$$D \partial^2 c / \partial x^2 = \partial c / \partial t$$

mit den Grenzbedingungen

$$\begin{aligned} t = 0: & \quad c = c_0 \text{ für } x > 0 \\ x = 0: & \quad c = 0 \text{ für } t > 0, \end{aligned}$$

ist bekanntlich¹⁾:

$$c(x, t) = c_0 \cdot 2 / \sqrt{\pi} \cdot \int_0^{x/2\sqrt{Dt}} e^{-\xi^2} d\xi. \quad (7)$$

Für die Geschwindigkeit der Spitze eines Astes werden wir annehmen:

$$v = \lambda c, \quad (8)$$

wo c die Übersättigung am Orte der Spitze²⁾ und λ eine Konstante bedeutet. Es ergibt sich dann als Gesamtlänge des NA_{II} , der in der Entfernung x vom HA wächst:

$$l = \int_{t_1}^{t_2} v dt = \lambda \int_{t_1}^{t_2} c(x, t) dt. \quad (9)$$

t_1 und t_2 sind Anfang und Ende des Wachstums des betrachteten NA_{II} .

Mit der neuen Variablen

$$\tau = x/2\sqrt{Dt} \quad (10)$$

und der Abkürzung (Fehlerintegral)

$$2/\sqrt{\pi} \cdot \int_0^\tau e^{-\xi^2} d\xi = \psi(\tau) \quad (11)$$

nimmt (9) die Gestalt an:

$$l = \lambda c_0 \cdot x^2 / 2D \cdot \int_{\tau_1}^{\tau_2} \psi(\tau) / \tau^3 \cdot d\tau.$$

Setzen wir ferner

$$\lambda c_0 = v_0, \quad \int_{\tau_1}^{\tau_2} \psi(\tau) / \tau^3 \cdot d\tau = \alpha, \quad (12)$$

dann ergibt sich schließlich:

$$l = \alpha \cdot v_0 x^2 / 2D. \quad (13)$$

v_0 ist die Geschwindigkeit der HA -Spitze und α ein von τ_1 und τ_2 abhängiger numerischer Faktor.

Den Wert τ_1 bestimmen wir durch die Annahme, daß die Bildung des NA_{II} gerade in dem Zeitpunkt beginnt, an dem die NA_I -Spitze die Entfernung x erreicht. Von der Verzögerung in der unmittelbaren Nähe des HA abgesehen, ist die Geschwindigkeit der NA_I -Spitze gleich v_0 :

$$t_1 = x/v_0, \quad \tau_1 = 1/2 \cdot \sqrt{xv_0/D}. \quad (14)$$

Mit den numerischen Werten³⁾

$$x > 6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}, \quad v_0 \approx 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}, \quad D \approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$$

ist:

$$\tau_1 > 1.$$

1) Z. B. Riemann-Webers Differentialgleichungen der Physik II, 1927.

2) Natürlich in Abwesenheit der Spitze.

3) Dem Falle des Bildes 35 entsprechend, an dem später (§ 32) eine Prüfung der vorliegenden Betrachtungen stattfinden soll. Die Mindestentfernung $x = 6 \cdot 10^{-3}$ cm entspricht auf dem Bilde einer Länge von 1,4 mm. Der Wert von D ist aus den Angaben in International Critical Tables (V, 1929, S. 65) abgeschätzt.

Für τ_2 werden wir am einfachsten annehmen, daß das Wachstum des NA_{II} aufhört, wenn die Übersättigung einen bestimmten kleinen Wert c_2 erreicht hat¹⁾:

$$c_2/c_0 = \psi(\tau_2) = \beta, \quad (15)$$

β eine Zahl, die wesentlich kleiner als 1 ist. Setzen wir ferner nach Fig. 11

$$\psi(\tau) \approx \tau \text{ für } \tau < 1,$$

$$\psi(\tau) \approx 1 \text{ für } \tau > 1,$$

dann ergibt sich:

$$\alpha \approx \int_{\tau_2}^1 d\tau/\tau^2 + \int_1^{\tau_1} d\tau/\tau^3 = 1/\tau_2 - 1/2 - 1/2 \tau_1^2 \approx 1/\beta.$$

Für nicht zu kleine Entfernungen x ist α praktisch von x unabhängig. Gl. (13) wird also angenähert eine Parabel darstellen — Kurve I in Fig. 12.

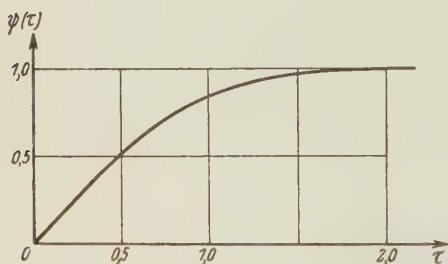


Fig. 11.



Fig. 12.

Fig. 11. Das Fehlerintegral $\psi(\tau) = 2/\sqrt{\pi} \cdot \int_0^{\tau} e^{-\xi^2} d\xi$.

Fig. 12. Kurve $l(x)$ für NA_{II} . I nach Formel (13), II korrigiert für vernachlässigte Wirkungen.

31. Wir versuchen jetzt die Vernachlässigungen, die den vereinfachenden Annahmen entsprechen, qualitativ zu berücksichtigen.

Die Annahme a) hat wahrscheinlich einen wichtigen Fehler zur Folge. Der Einfluß des NA_I ist nämlich gerade am Anfang des Wachstums des NA_{II} von Bedeutung, wo nach der benutzten Gl. (8) die Geschwindigkeit ihren größten Wert annehmen würde — und diese Wirkung ist durch den Einfluß des vorangehenden NA_{II} weiter verstärkt: Der berechnete Wert von l soll, wegen Anwendung der Annahme a), um einen bedeutenden Betrag Δl vermindert werden. Offenbar wird der relative Fehler $\Delta l/l$ mit wachsender Entfernung x immer kleiner: Bei größerem x ist die Länge l ebenfalls größer, die Annahme a) also für einen größeren Teil des Nebenastes besser erfüllt. Dagegen wird dieser Fehler immer größer, wenn der Nebenast dem Hauptast immer näher kommt. Bei sehr kleinen Entfernungen x ist die Wirkung des NA_I sicher ebenso wichtig wie die des HA — unterhalb einer be-

1) Dieser Wert muß größer als $(C_{\infty} - C_0)_I$ sein, da die Schärfe der NA_{II} -Spitze dem Abfall der Übersättigung nicht folgen kann.

stimmter Grenzentfernung ist die Bildung eines NA_{II} überhaupt nicht möglich¹⁾. Vermindert man die Strecken l um die entsprechenden Korrekturen Δl , so bekommt man die Kurve II der Fig. 12. Diese Kurve muß die x -Achse an einem vom Nullpunkt O verschiedenen Punkt A schneiden.

Die Annahme b) führt zu einem zu schnellen Abfall der Übersättigung: Erstens, weil es sich in Wirklichkeit um ein zylindrisches, nicht ebenes Diffusionsproblem handelt, und zweitens, weil der Hauptast nicht momentan, sondern mit der endlichen Geschwindigkeit v_0 sich bildet. In derselben Richtung wirkt auch die Annahme c). Umgekehrt hingegen wirken die stets vorhandenen kleinen, dem NA_I homologen Nebenäste, welche den Abfall der Übersättigung beschleunigen. Welches die resultierende Wirkung dieser Einzelursachen ist, kann man nicht leicht übersehen. Wahrscheinlich aber wird durch sie die Form der Kurve II nicht stark verändert.

Vergleich mit der Erfahrung.

32. Ein stark bevorzugter Nebenast erster Ordnung, wie er für die früheren Betrachtungen im Anfang des § 30 vorausgesetzt wurde, ist im Bilde 35 enthalten. Man sieht sofort, daß die Kurve $l(x)$, die von den zu diesem Nebenast gehörenden Nebenästen zweiter Ordnung gebildet wird, wirklich die Form der Kurve II in Fig. 12 hat. Bei kleinen x -Werten verläuft sie nahezu geradlinig, während sie später immer steiler wächst, um bald praktisch eine Asymptote zu erreichen.

Im Bilde 35 fällt diese Asymptote mit dem ersten NA_{II} zusammen, welcher Nebenäste dritter Ordnung besitzt: Dieser NA_{II} ist offenbar nur durch den nächsten NA_I , nicht wegen des Einflusses des HA zum Stillstand gekommen. Wären andere NA_I nicht vorhanden, so würde dieser NA_{II} viel weiter wachsen, er würde also praktisch eine Asymptote der Kurve $l(x)$ darstellen.

Diese Asymptotenbildung ist leicht verständlich. Oberhalb einer bestimmten Entfernung x ist der Einfluß des HA so klein geworden, daß er von den immer vorhandenen kleinen zufälligen Störungen völlig überdeckt ist. Ein NA_{II} , der in dieser Entfernung wächst, ist also vom HA praktisch nicht mehr beeinflußt. Er ist dem HA gleichwertig und kann unbeschränkt weiterwachsen.

Nebenäste erster Ordnung.

33. Man würde erwarten, daß die früheren Betrachtungen in ihren allgemeinen Zügen auch für den Fall des Einflusses eines stark bevorzugten NA_I auf die folgenden Homologen gültig bleiben. Die Erwartung wird aber von den Tatsachen nicht bestätigt. Selbst in dem oben er-

1) Eine solche Grenze ergibt sich schon aus der früheren Rechnung. Der Faktor α verschwindet nämlich bei einer Entfernung x , welche der Bedingung $\tau_1 = \tau_2$ genügt. Dieser Wert muß aber bei Berücksichtigung des Einflusses des NA_I weit überschritten werden.

wählten besonders günstigen Fall des Bildes 35 wachsen die folgenden NA_I ganz unregelmäßig, eine Kurve $l(x)$ ist nicht zu erkennen. Wahrscheinlich hängt dieses Verhalten mit folgender Bemerkung zusammen:

In § 30 haben wir den Zeitpunkt, in dem das Wachstum eines NA_{II} im Felde des HA beginnt, durch Gl. (14) bestimmt:

$$t_1 = x/v_0.$$

Diese Zeit ist zu klein, sie muß um folgende Beträge vermehrt werden: Erstens um einen Betrag, der die Verzögerung des Wachstums des NA_I in der unmittelbaren Nähe des HA zum Ausdruck bringt, und zweitens um den analogen Betrag für die Verzögerung des NA_{II} in der Nähe des NA_I . Diese »Beschleunigungsperioden« spielen aber bei der Wirkung eines NA_I auf die folgenden Homologen keine Rolle: Es ist je eine sowohl beim einwirkenden, als auch bei dem beeinflussten Ast vorhanden. Deswegen ist die Wirkung in diesem zweiten Fall schwächer als im ersten¹⁾. Infolgedessen ist die Bedeutung der zufälligen Störungen im zweiten Fall größer: Man kann annehmen, daß sie genügend groß geworden ist, um die Erkennung eines Gesetzes $l(x)$ unmöglich zu machen.

Man darf also bei der Entwicklung der NA_I nur nach statistischen Gesetzmäßigkeiten suchen. Zu einer solchen werden wir am einfachsten folgendermaßen geführt:

Diejenigen NA_I , deren Länge einen gegebenen Wert l überschreitet, werden auf einer bestimmten, möglichst großen Strecke des HA ausgezählt. Division der Länge der berücksichtigten Strecke des HA durch die gefundene Anzahl ergibt dann den mittleren Abstand x , der der oben eingeführten Länge l entspricht. Ist die Rechnung für mehrere l -Werte ausgeführt, so ergeben sich Kurven $x(l)$, welche einen ganz regelmäßigen Gang aufweisen²⁾: Fig. 13, die aus dem Bild 36 entstanden ist.

Auffallend ist die Ähnlichkeit dieser Kurve mit der natürlichen Kurve $l(x)$ im Bilde 35. Sie verläuft ebenfalls zunächst geradlinig, um später schnell nach einer Asymptote zu streben. Bemerkenswert ist ferner, daß die neue Kurve viel schneller steigt als die des Bildes 35. Dies scheint eine frühere Vermutung zu bestätigen, daß nämlich die Wirkung eines NA_I auf die nachfolgenden viel schwächer als die Wirkung des HA auf die NA_{II} ist.

1) Eine Vermehrung der Zeit t_1 hat nach (7) eine Verminderung der Übersättigung zur Folge.

2) Natürlich nur wenn die für die Mittelung berücksichtigte Strecke des HA genügend groß ist.

Freie Äste. Formel für ihren mittleren Abstand.

34. Der Grenzabstand x_1 der Fig. 13 ist der mittlere Abstand zwischen den NA_I , welche unbegrenzt weiterwachsen: Die Wirkung, die einer von diesen Ästen auf den nächstfolgenden ausübt, ist so klein, daß sie von den zufälligen Störungen völlig überdeckt wird. Es ist leicht, eine Beziehung für die Entfernung x_1 dieser freien Äste aufzustellen.

Zunächst versuchen wir die Grenzwirkung abzuschätzen, unterhalb deren der beeinflusste Ast sich als frei verhält. Die Kurve $l(x)$ des Bildes 35 ergibt für diesen Abstand:

$$x_1 \approx 3 \cdot 10^{-2} \text{ cm.}$$

Der für das Wachstum dieses freien NA_{II} maßgebende zeitliche Unterschied t_1 läßt sich in zwei Teile zerlegen. Der erste Teil t'_1 wird nach der ersten der Gl. (14) bestimmt:

$$t'_1 = x_1/v_0 \approx 3 \cdot 10^{-2}/4,5 \cdot 10^{-2} = 2 \text{ sec.}$$

Der zweite Teil t''_1 soll die in § 33 beschriebenen zwei »Beschleunigungsperioden« zum Ausdruck bringen. Wir setzen schätzungsweise:

$$t_1 \approx 2t'_1 \approx 4 \text{ sec.}$$

Es ergibt sich dann mit dem in § 30 für NH_4Cl) benutzten Wert $D \approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$:

$$\tau_1 = x_1/2\sqrt{Dt_1} \approx 1,6, \quad \psi(\tau_1) \approx 0,98.$$

Die Grenzwirkung würde also einen Abfall der Übersättigung um 2% bedeuten.

Im Falle des freien NA_I ist

$$t''_1 = 0, \quad t_1 = x_1/v_0,$$

also

$$\tau_1 = 1/2 \cdot \sqrt{x_1 v_0 / D}.$$

Daraus folgt:

$$x_1 = 4\tau_1^2 \cdot D/v_0. \quad (16)$$

Und mit dem oben gefundenen Wert von τ_1 :

$$x_1 \approx 10 \cdot D/v_0. \quad (17)$$

Die letzte Formel soll eigentlich nur bei NH_4Cl bzw. NH_4Br benutzt werden. Bei anderen Substanzen kann der numerische Faktor des zweiten Gliedes andere Werte annehmen.

1) Für NH_4Br , auf welches sich Bild 35 bezieht, sind keine Angaben vorhanden.

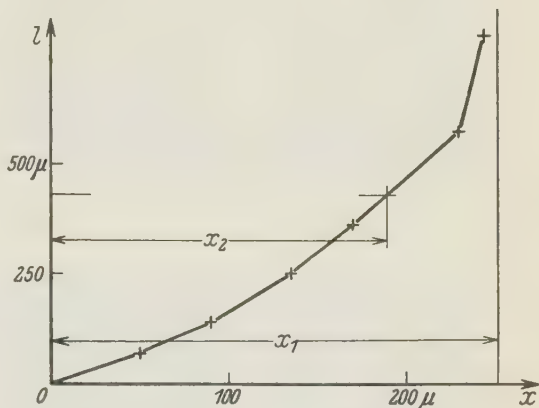


Fig. 13. Kurve $l(x)$ für NA_I , aus Bild 36 entstanden.

Vergleich mit der Erfahrung.

35. Zum Zweck einer experimentellen Prüfung der Formel (17) wurden neun Punkte der Kurve $x_2(v_0)$ bestimmt, wobei x_2 die mittlere

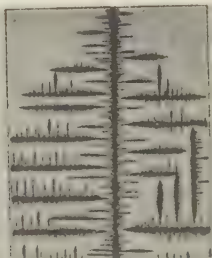
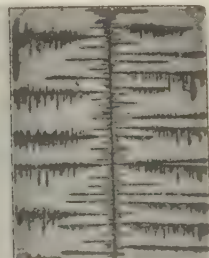
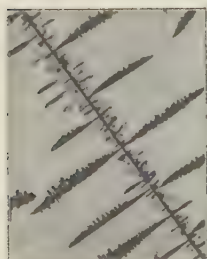
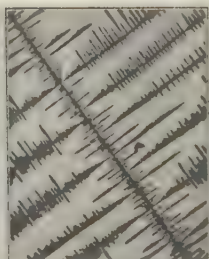
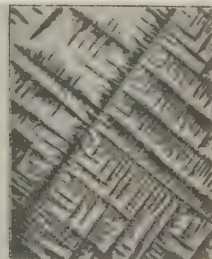
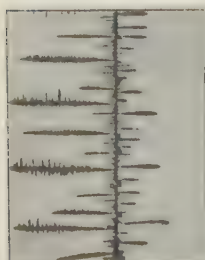
34. NH_4Cl . (100 \times)35. NH_4Br . (24 \times)36. NH_4Cl . (19 \times)37. NH_4Cl . (19 \times)38. NH_4Cl . (19 \times)39. NH_4Cl . (19 \times)40. NH_4Cl . (19 \times)41. NH_4Cl . (19 \times)42. NH_4Cl . (19 \times)

Bild 34—42.

Entfernung der NA_1 für die Länge $l \approx 430 \mu$ bedeutet¹⁾. Dabei entsprechen je drei dieser Punkte beinahe demselben Wert von v_0 (Fig. 14).

1) Auf den dazu benutzten Aufnahmen einer Länge von 8 mm entsprechend.

Die Mittelpunkte der drei Dreiecke liegen auf einer Kurve I, welche den durch Gl. (16) geforderten Gang wirklich besitzt. Nehmen wir den Wert von x_1/x_2 aus der Kurve der Fig. 13:

$$x_1/x_2 \approx 1,3,$$

dann ergibt sich aus der Kurve I, z. B. für $v \approx 60 \mu/\text{sek}$:

$$x_2 \approx 250 \mu, \quad x_1 \approx 325 \mu,$$

während aus Formel (17) folgt:

$$x_1 \approx 10 \cdot 2 \cdot 10^{-5} / 60 \cdot 10^{-4} \approx 335 \mu.$$

Der Wert von x_1 ergibt sich also aus Formel (17) mit guter Annäherung. Die Streuung der einzelnen Punkte um die Kurve I ist aber ziemlich groß, was darauf hinweist, daß die für die Mittelung benutzte Strecke nicht genügend groß ist.

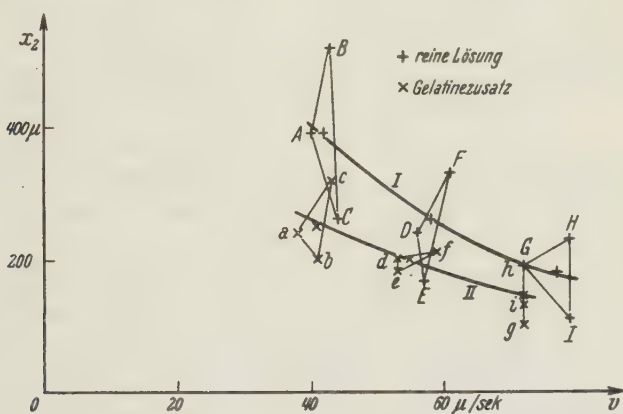


Fig. 14. Experimentelle Prüfung der Formel (17) bei NH_4Cl .

Eine gelatinehaltige Lösung von NH_4Cl (ca. 1,5 g Gelatine in 100 cm³ Lösung) hat nach derselben Methode zu der Kurve II der Fig. 14 geführt. Diese zweite Kurve liegt ganz unterhalb der ersten, wie es zu erwarten war, da durch den Gelatinezusatz die Diffusionskonstante jedenfalls vermindert ist. Der Betrag dieser Verminderung ist aber nicht bekannt, infolgedessen ist eine nähere Prüfung der Formel (17) nach dieser Richtung nicht möglich.

Die Aufnahmen, die zu den Punkten A, D, G und a, d, i geführt haben, welche Punkte zu den Kurven I und II am besten passen, sind in den Bildern 37 bis 42 wiedergegeben¹⁾. Sie lassen deutlich die Tatsache

1) Dem Punkte h, Bild 36, entspricht die Kurve $x(l)$ der Fig. 13.

erkennen, daß eine Vermehrung der Geschwindigkeit oder Verminderung der Diffusionskonstante ein dichteres dendritisches System zur Folge hat.

Gesamtansicht eines wachsenden Dendriten.

36. Es sei schließlich kurz auch folgende Frage erörtert: Welches ist das Gesetz, nach dem sich ein zur Befreiung strebender NA_I vom HA entfernt? Dieses Gesetz ist sofort aus einer beliebigen Aufnahme der Umgebung der HA -Spitze während des Wachstums zu entnehmen. Die NA_I -Spitzen bilden nämlich auf dieser Aufnahme (z. B. Bild 12) eine neue Kurve $l(x)^1$, welche gestattet, die während einer Verschiebung x der HA -Spitze (Fig. 15) von der NA_I -Spitze zurückgelegte Strecke l sofort abzulesen.

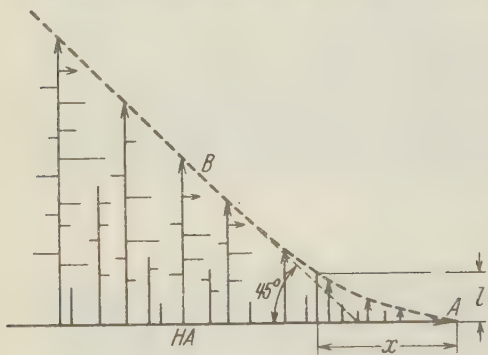


Fig. 15.

Gesamtansicht eines wachsenden Dendriten.

Der allgemeine Gang dieser Kurve ist leicht zu verstehen:

Wie schon oft bemerkt, wächst ein NA_I in der unmittelbaren Nähe des HA sehr langsam: Die Kurve beginnt an der HA -Spitze mit geringer Neigung²⁾. Wächst aber die Länge des NA_I , so wird der Einfluß des HA kleiner. Die Geschwindigkeit des NA_I wird immer größer, die Kurve steiler. Schließlich sind die NA_I freie Äste geworden, ihre Geschwindigkeit der des HA gleich: Die Kurve geht in eine Gerade über, welche mit der HA -Richtung einen Winkel von 45° bildet (Fig. 15).

Ist die Übersättigung sehr klein, dann ist auch die Anfangsneigung der Kurve sehr klein³⁾, die Grenzgerade kann erst in großer Entfernung von der HA -Spitze erreicht werden. Wächst aber die Übersättigung, dann wird die Anfangsneigung immer größer, die Übergangskurve AB (Fig. 15) immer kleiner. Bei sehr großen Übersättigungen ist eine Übergangskurve praktisch nicht mehr vorhanden, die Hauptspitze zeigt einfach die Form eines rechten Winkels (Bilder 12, 16, 17, 22, 23).

1) Es handelt sich natürlich nur um die bevorzugt wachsenden NA_I . Die infolge einer Wirkung von anderen NA_I schon stark verzögerten sind für diese Betrachtungen ohne Bedeutung.

2) Diese Neigung ist das Verhältnis der Anfangsgeschwindigkeit des NA_I zur Geschwindigkeit des HA . 3) Sie verschwindet bei der Übersättigung $(C_\infty - C_0)_{II}$.

VI. Kristallisation aus der Schmelze.

Nachweis des dendritischen Wachstums bei der Kristallisation aus der Schmelze.

37. In einer gegen Verdunstung abgeschlossenen übersättigten Lösung, welche wachsende Kristalle enthält, fällt die Übersättigung mit der Zeit dauernd ab, um beim Abschluß der Kristallisation den Wert Null zu erreichen.

Bei einer unterkühlten Schmelze sind die Verhältnisse verschieden, weil infolge der Wärmeabgabe nach außen die Unterkühlung nicht eher beendet ist, als bis die gesamte Schmelze erstarrt ist. Dies gilt selbst dann, wenn die freiwerdende Kristallisationswärme eine Verzögerung des Vorgangs bewirkt¹⁾.

Anzeichen von dendritischen Wachstumsvorgängen bei Schmelzkristallen sind deshalb nur dann zu erwarten, wenn entweder eine vorzeitige Trennung von Kristallen und Schmelze stattgefunden hat, wie in Lunkern, oder eine Ansammlung von Fremdstoffen an den Kerngrenzen diese im Ätzverfahren erkennen läßt.

Übertragung der früheren Ergebnisse auf den vorliegenden Fall.

38. Zur theoretischen Behandlung der Dendritenbildung in Schmelzen ist die Diffusionsgleichung (3a) durch die Gleichung der Wärmeleitung zu ersetzen:

$$\partial \theta / \partial \tau = \lambda / \varrho c \cdot \Delta \theta. \quad (18)$$

λ ist die Wärmeleitfähigkeit, ϱ die Dichte und c die spezifische Wärme der Substanz. Ferner sind Gleichungen (3b) und (3c) durch die entsprechenden Beziehungen für die Fortführung der während der Kristallisation freiwerdenden Schmelzwärme zu ersetzen. Die neuen Gleichungen sind in bezug auf die Form mit den früheren identisch²⁾: Alle in den Abschnitten IV und V aus (3) für den Fall der Kristallisation aus der Lösung gezogenen Schlußfolgerungen können auf den neuen Fall unmittelbar übertragen werden. Beispielsweise genügt in Formel (16) für die mittlere Entfernung von benachbarten freien Ästen die Ersetzung der Diffusionskonstante D durch die Größe $\lambda / \varrho c$, um die entsprechende Formel für den Fall der Kristallisation aus der Schmelze zu erhalten:

$$x_1 = \alpha \lambda / \varrho c \cdot 1/v. \quad (19)$$

1) Wäre die Schmelze von der Umgebung thermisch isoliert, dann würde die Unterkühlung ebenfalls schließlich den Wert Null erreichen, es würde also ein der Kristallisation aus Lösungen völlig entsprechender Fall verwirklicht.

2) Die Bedingung an der Kristallfläche wird durch die Wärmeleitung im Innern des Kristalls verwickelter. Dies scheint aber bei der Dendritenbildung wegen der kleinen Querschnitte der Äste unwesentlich zu sein.

Vergleich mit der Erfahrung.

39. Eine qualitative Bestätigung dieser Ergebnisse ist in Hane-
mann u. Schrader, Atlas Metallographicus I, Tafel 22, enthalten. Es
sind dort Schliffbilder mit dendritischen Formen gegeben, welche aus
verschiedenen Stellen eines treppenförmigen Stahlblockes entnommen
sind. Offenbar ist die Erstarrungsgeschwindigkeit bei den dünneren
Stufen größer, da bei ihnen günstigere Abkühlungsverhältnisse vorliegen.
Die Bilder zeigen, daß die Dendritenäste um so feiner und dichter sind, je
dünner die betrachtete Stufe ist.

Wegen der Unmöglichkeit einer Messung der Geschwindigkeit v
müssen wir uns mit einer grobangeräherten Prüfung der Formel (19)
begnügen. Die Größe $\lambda/\rho c$ ist bei den verschiedenen Metallen von der
Größenordnung $10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$, also ungefähr 10^4 -mal größer als die
Größe D bei den Lösungen. Andererseits können wir annehmen, daß die
Geschwindigkeit v den von Czochralski bestimmten größten Zieh-
geschwindigkeiten von Einkristalldrähten angenähert gleich ist. Diese
sind von der Größenordnung 100 mm/min^1 , also ungefähr 10^2 -mal
größer als die Größe v bei den NH_4Cl -Dendriten. Man sollte also bei
Metallen nach (19), mit dem früheren für NH_4Cl geltenden α -Wert, Ent-
fernungen x_1 erwarten, welche 10^2 -mal größer, also von der Größenordnung
10 mm sind. In Wirklichkeit findet man in den seltenen klaren Bildern
von Metaldendriten Entfernungen x_1 von einigen mm: Das Bild eines
Bi-Dendriten bei Buerger, Z. Kristallogr. 89 (1934) 203, ergibt einen
Wert $x_1 \approx 1,5 \text{ mm}$; auf einem aus einem Lunker gewonnenen *Fe*-Dendrit²⁾
sind Entfernungen x_1 von 2 bis 3 mm gefunden. Formel (19) gibt also
die Größenordnung richtig wieder.

40. Es soll hier bemerkt werden, daß diese Betrachtungen nur bei der
Erstarrung von Einstoffsystemen angewendet werden dürfen. Bei Mehr-
stoffsystemen greift nochmals die Diffusion als wesentlicher Faktor ein.
Da der Diffusionskoeffizient um etwa vier Zehnerpotenzen kleiner als
 $\lambda/\rho c$ ist, sind in diesem Falle viel feinere Dendriten zu erwarten.

Zum Schlusse sei es mir erlaubt, Herrn Prof. P. P. Ewald, auf dessen
Anregung und in dessen Institut diese Arbeit angefertigt wurde, für sein
förderndes Interesse meinen besten Dank auszusprechen.

Zusammenfassung. Die Bildung von Dendriten bei der Kristalli-
sation aus der Lösung wurde mikroskopisch untersucht. Aus den Beob-

1) Czochralski, J., Moderne Metallkunde 1924.

2) Von Herrn Prof. Köster freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

achtungen läßt sich schließen, daß dendritisches Wachstum eine Folge des Zusammenwirkens von Anisotropie der Wachstumsgeschwindigkeit und Spitzenwirkung bei der Diffusion ist. Die molekulartheoretischen Effekte sind auch in den seltenen Fällen der Dendritenbildung bei ebenen Kristallflächen ohne Bedeutung. — Wegen der großen Krümmungen der Oberflächen, die bei den Dendriten auftreten, macht sich die Oberflächenspannung in mehreren Erscheinungen unmittelbar bemerkbar. Man beobachtet bei NH_4Cl Destillation von feinen Ästen zu dickeren, von kleinen kugelförmigen Kristallen zu größeren. Aus solchen Beobachtungen läßt sich die Oberflächenspannung bestimmen. Für NH_4Cl wurden Werte $\sigma \approx 600$ dyn/cm gefunden. — Als Übergangsstufe zum dendritischen Wachstum tritt das Wachstum von stabförmigen Kristallen ein. Wegen der Oberflächenspannung, die einer Bildung von langgestreckten Formen entgegenwirkt, ist die Bildung von Stabformen erst oberhalb einer ersten kritischen Übersättigung möglich. Die Stabform ist um so feiner, je größer die Übersättigung und je langsamer die Diffusion. — Bei Übersättigungen, die die erste kritische nur wenig überschreiten, wachsen glatte Stabformen: Die Bildung von Nebenästen, zu der die Anisotropie der WG führen müßte, wird durch die Oberflächenspannung verhindert. Nebenäste bilden sich erst oberhalb einer zweiten kritischen Übersättigung. — Die weitere Entwicklung dieser Nebenäste wird durch ihre Konkurrenz beim Diffusionsvorgang geregelt. Aus der näheren Betrachtung dieser Wechselwirkung ergibt sich, daß die Dendritenäste um so dichter stehen müssen, je schneller die Kristallisation und je langsamer die Diffusion. Dies wird von der Beobachtung bestätigt. — Die Ergebnisse lassen sich auf den Fall der Kristallisation aus der Schmelze übertragen.

Nachtrag bei der Korrektur. In einer soeben erschienenen Arbeit, Z. Kristallogr. 91 (1935) 142, welche Beobachtungen über das Wachstum von dendritischen Formen bei $NaCl$ und KCl enthält, glaubt Z. Gyulai diese durch die Kossel-Stranskischen Betrachtungen deuten zu können. Demgegenüber sei nochmals auf § 2 und 3 der vorliegenden Arbeit verwiesen.

Erklärungen zu den Bildern.

1. KCl -Dendriten bei Abkühlung unter Deckglas; vgl. § 2.
2. Ausgehöhlte Formen bei $NaCl$ ohne Deckglas (Abkühlung und Verdunstung); § 2 und 14.
3. KCl unter Deckglas; § 2.
4. $NaCl$ ohne Deckglas; schwacher Luftstrom; § 14.
5. Desgl., starker Luftstrom; § 14.

6. Desgl., ohne Luftstrom; etwa 1 g Gelatine/100 cm³ Lösung; § 14.
7. Wachsende Spitze bei NH_4Cl , unter Deckglas; Geschwindigkeit etwa 0,13 mm/min; § 4.
- 8a, b und 9a—d. Wirkung der Oberflächenspannung bei NH_4Cl : Destillation von den Nebenastspitzen zum Hauptast; § 7.
10. Zur Berechnung der Oberflächenspannung bei NH_4Cl ; § 8, 9.
11. Flächenwachstum bei NH_4Cl durch Destillation, geschlossene Kammer; § 10.
12. Wachsende NH_4Cl -Dendriten, unter Deckglas; etwa 5 g Gelatine/100 cm³ Lösung; etwa 5 mm/min; § 11.
13. Gehemmtes Wachstum bei NH_4Cl ; § 11.
14. Gabelung der Spitze bei NH_4Cl ; etwa 4 mm/min; § 11.
15. Gekrümmte Äste bei NH_4Cl ; etwa 6 g Gel./100 cm³ Lösung; etwa 5 mm/min; § 11.
16. Wachsende NH_4Br -Dendriten, unter Deckglas; etwa 4 g Gel./100 cm³ Lösung; etwa 8 mm/min; § 12.
17. Desgl.; ohne Gelatine; etwa 12 mm/min; § 12.
18. Flächenwachstum von $Pb(NO_3)_2$ unter Deckglas; § 13.
19. Wachsende $Pb(NO_3)_2$ -Stäbe, ohne Deckglas; etwa 5 mm/min; § 13.
20. Wachsende $Pb(NO_3)_2$ -Dendriten, ohne Deckglas; etwa 10 mm/min; § 13.
21. Wachsende $Pb(NO_3)_2$ -Sterne, unter Deckglas; etwa 4 g Gel./100 cm³ Lösung; § 13.
22. Wachsende $Pb(NO_3)_2$ -Dendriten, ohne Deckglas; etwa 4 g Gel./100 cm³ Lösung; etwa 4 mm/min; § 13.
23. Desgl.; etwa 4 g Gel./100 cm³ Lösung; etwa 3 mm/min; § 13.
24. $NaBr$ -Dendriten, ohne Deckglas; etwa 2 g Gel./100 cm³ Lösung; § 14.
25. KCl -Dendriten bei dünner Schicht, ohne Deckglas; etwa 1 g Gel./100 cm³ Lösung; § 14.
26. KBr -Dendriten bei dünner Schicht, ohne Deckglas; etwa 2 g Gel./100 cm³ Lösung; § 14.
- 27—30. NH_4NO_3 -Dendriten, unter Deckglas; § 15.
31. Wachsende $NaClO_3$ -Spitze, ohne Deckglas; § 16.
32. $NaClO_3$ -Dendrit, ohne Deckglas; schnelle Spitze; § 16.
33. Unterbrochenes Wachstum bei $NaClO_3$, ohne Deckglas; § 16.
34. Auflösung eines NH_4Cl -Stabes, unter Deckglas; etwa 0,1 mm/min; § 24.
35. NH_4Br -Dendrit, unter Deckglas; etwa 10 mm/min; § 32ff.
36. Zur Prüfung der Formel (17) bei NH_4Cl : Punkt *h* der Kurve II in Fig. 14; § 35.
37. Desgl., Punkt A der Kurve I.
38. » » D » » I.
39. » » G » » I.
40. » » a » » II.
41. » » d » » II.
42. » » i » » II.

Eingegangen am 25. Juni 1935.

The Crystal Structure of Tetramminocadmium Perrhenate, $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4(\text{ReO}_4)_2$.

By K. S. Pitzer in Pasadena.

Introduction. The existence of cubic crystals of tetramminozinc and cadmium permanganates has been known for many years, but probably due to their instability their crystal structure has never been investigated. Recently Wilke-Dörfurt and Gunzert¹⁾ have prepared crystals of tetramminozinc, cadmium, and cobaltous perrhenates, and have found that they are also cubic, which suggests that they are probably isomorphous with the permanganates. Since the perrhenates can be prepared with reasonable ease and are quite stable, it was felt that one of them would form an interesting crystal structure investigation.

Crystals about 1 mm in diameter were prepared of $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4(\text{ReO}_4)_2$, which showed chiefly tetrahedral face development, although cube faces were also present. Laue, oscillation, and powder photographs were made and analysed in determining the structure, as explained below.

The unit cell and space group. To determine the size of the cubic unit of structure, an oscillation photograph was taken of the K -radiation of molybdenum filtered through zirconia, reflected off (110) with $[1\bar{1}0]$ as oscillation axis. Taking into consideration the fact explained below that the lattice is face centered and using both equatorial and layer line separations, the value $a_0 = 10.53 \text{ \AA}$ was obtained, which agrees satisfactorily with that calculated from the density ($d_{4^\circ}^{25^\circ} = 3.714$) $a_0 = 10.66 \text{ \AA}$ when four molecules are taken to the unit. All data obtained (from oscillation, Laue, and powder photographs) were compatible with this unit.

The Laue photographs, which were taken with the incident beam parallel to $[100]$, show symmetry corresponding to T_d , O , or O_h , and since the face development of the crystals is tetrahedral, the point group must be T_d . All observed first-order reflections have indices all odd, so that one may safely assume a face-centered lattice. This leaves T_d^2 and T_d^5 as the only possible space groups. The criteria of T_d^5 require reflections with hkl all odd and $h = \pm k$ to be absent, yet twenty spots on one of the Laue photographs are due to such reflections. We may then safely adopt $T_d^2 - F\bar{4}3m$ as the correct space group.

1) Wilke-Dörfurt, E., and Gunzert, Th., Z. anorg. allg. Chem. 215 (1933) 369.

Atomic arrangement. With four molecules in a face centered cubic unit, 8 *Re*, 4 *Cd*, 32 *O*, and 16 *N* atoms are to be distributed among the sets of equivalent positions of $T_d^2-F\bar{4}3m$. This space group has several sets of four equivalent positions, but none of eight, thus requiring that the rhenium atoms be nonequivalent. There are two possible arrangements of the heavy atoms which may be stated as follows:

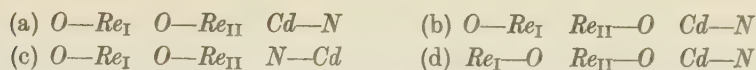
Arrangement I	Arrangement II
$Re_I, (000) (\frac{1}{2}\frac{1}{2}0) \curvearrowright$	$Re, \pm (\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}) (\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}) \curvearrowright$
$Re_{II}, (\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}) (\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}) \curvearrowright$	$Cd, (000) (\frac{1}{2}\frac{1}{2}0) \curvearrowright$
$Cd, (\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}) (\frac{1}{2}00) \curvearrowright$	

Because of the small reflecting power of the nitrogen and oxygen atoms, they may safely be neglected in placing the rhenium and cadmium. For convenience let us define three types of reflecting planes as follows: type *A*, indices all even, $h+k+l=4n$; type *B*, indices all even, $h+k+l \neq 4n$; type *C*, indices all odd. The structure factor for type *A* is $S=4(f_{Re}+f_{Cd})$ for either arrangement. For type *B*, with arrangement I, $S=4f_{Cd}$, with arrangement II, $S=4(2f_{Re}-f_{Cd})$; while for type *C*, with arrangement I $|S|=4\sqrt{f_{Re}^2+(f_{Re}-f_{Cd})^2}$ and with arrangement II $S=4f_{Cd}$. Thus for arrangement I, type *C* should be stronger than type *B*, while for arrangement II the reverse should be the case.

One of the Laue photographs showed only two very weak and even doubtful spots definitely of type *B*, while some fifty spots, some quite strong, belonged to type *C*. In the oscillation pictures, taken as described above but reflecting off the (111) face, (111) was much stronger than (222) which was less than half as strong as (333). In the powder photograph only two weak lines of type *B* appeared while sixteen lines were of class *C*. Thus without question arrangement I is correct.

This conclusion is interesting in that the adopted arrangement is the one containing ReO_4 groups which are nonequivalent with respect to *Cd* and *Re* besides *O* and *N* atoms. The incorrect arrangement is the fluorite structure with $Cd(NH_3)_4^{2+}$ and ReO_4^- groups replacing Ca^{2+} and F^- respectively.

Without doubt four oxygen atoms are tetrahedrally oriented about each rhenium and four nitrogens about each cadmium. Each of the three classes of tetrahedra (those about Re_I , Re_{II} and *Cd*), however, has two possible orientations, giving six possible arrangements. Two can be eliminated at once, inasmuch as there is not sufficient space for two adjacent tetrahedra to point toward one another. Considering only the atoms on the body diagonal of the cube, the four arrangements may be represented as follows:



For the purpose of choosing among these four arrangements the $Cd-N$ separation was assumed to be 2.18 Å as obtained from the tables of covalent radii given by Pauling and Huggins¹). It is significant that B. N. Dickinson²) found the $Pd-N$ distance in $Pd(NH_3)_4Cl_2 \cdot H_2O$ to be in accurate agreement with the value predicted by the corresponding assumption. The $Re-O$ separation was assumed to be 1.95 ± 0.2 Å by analogy to ReO_3 ³) and to some tungsten and osmium compounds.

Intensities were calculated using the structure, Lorentz and polarization factors, and also the factor n in the oscillation photograph intensities as required by the experimental method of reflection from a small developed face on a strongly absorbing crystal bathed in the incident radiation. The frequency factor was included in the intensities for the powder photograph. Pauling and Sherman f -values were used and the temperature factor omitted. The visually estimated and the calculated intensities of the planes that were found most suitable for this determination are listed below.

Plane	Intensities				
	estimated	calculated for the arrangement			
		(a)	(b)	(c)	(d)
Oscillation photograph					
(222)	1	1.3	1.5	1.3	1.5
(333)	3	3.7	4.7	2.4	2.3
(444)	5	5.0	5.0	5.1	5.1
Powder photograph					
(551) + (333)	about	2.4	2.7	1.7	1.9
(531)	equal	2.9	2.7	3.7	3.3

The estimated intensities in the oscillation photograph are probably correct to 25% and those of the powder photograph are equal to within 20%. In varying the $Re-O$ distance over a 20% range the calculated intensities do not deviate by more than about 10% from the value given above, while variation of the $Cd-N$ distance has even less effect. Arrangement (a) is seen to be the only one satisfying all requirements within reasonable error, (c) and (d) failing in the comparison on the powder picture, and (b) failing on the (333)—(444) comparison on the oscillation photograph. Therefore, except for the possibility of a »Wechselstruktur«

1) Pauling, L., and Huggins, M. L., Z. Kristallogr. (A) 87 (1934) 205.

2) Dickinson, B. N., Z. Kristallogr. (A) 88 (1934) 281.

3) Meisel, K., Z. anorg. allg. Chem. 207 (1932) 121.

with random orientation of one or more of the tetrahedra, the atomic arrangement must be the following.

$$\begin{aligned}
 Re_I & (000) \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right) \curvearrowright \\
 Re_{II} & \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right) \left(\frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{1}{2}\right) \curvearrowright \\
 Cd & \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right) \left(\frac{1}{2} 00\right) \curvearrowright \\
 O_I & (\bar{u} \bar{u} \bar{u}) (\bar{u} u u) \curvearrowright + \text{translations of } \Gamma'_c \\
 O_{II} & \left(\frac{1}{4} - u', \frac{1}{4} - u', \frac{1}{4} - u'\right) \left(\frac{1}{4} + u', \frac{1}{4} + u', \frac{1}{4} - u\right) \curvearrowright + \text{translations of } \Gamma'_c \\
 N & \left(\frac{1}{2} + v, \frac{1}{2} + v, \frac{1}{2} + v\right) \left(\frac{1}{2} - v, \frac{1}{2} - v, \frac{1}{2} + v\right) \curvearrowright + \text{translations of } \Gamma'_c.
 \end{aligned}$$

Here u and u' are the parameters representing the Re — O separation in each of the nonequivalent ReO_4 groups. Both u and u' are probably within 10% of 0.106. The parameter representing the Cd — N separation, v , should be very close to 0.118.

It was hoped that a parameter determination might be made, but the same small dependence of intensities on parameters which made the selection among the atomic arrangements easy and certain made fixing the parameters accurately very difficult. Furthermore, the intensities of the Laue photograph spots, which offered the most promising data for this purpose, were found to be inaccurate due to the shape of the strongly absorbing crystal. For these reasons an accurate parameter determination was impossible. The structure assigned to the crystal accounts satisfactorily for the intensities observed on the oscillation and powder photographs (40 powder lines), and those of the Laue photograph except for small variations attributable to the shape of the crystal.

Description of Structure. Using the approximate parameters assumed above the following interatomic relations were calculated.

$Re_I \left\{ \begin{array}{lll} \text{has 4 } O_I \text{ tetrahedrally placed at 2.0 \AA} \\ \gg 4 O_{II} & \gg & \gg 2.6 \\ \gg 4 Re_{II} & \gg & \gg 4.6 \\ \gg 4 Cd & \gg & \gg 5.2 \end{array} \right.$	$O_I \left\{ \begin{array}{lll} \text{has 1 } Re_I \text{ at 2.0 \AA} \\ \gg 3 O_{II} & \gg 2.6 \\ \gg 3 N & \gg 2.7 \end{array} \right. \left. \begin{array}{l} \text{approximately} \\ \text{octahedral} \\ \text{positions} \end{array} \right.$
$Re_{II} \left\{ \begin{array}{lll} \gg 4 O_{II} & \gg & \gg 2.0 \\ \gg 4 Re_I & \gg & \gg 4.6 \\ \gg 4 Cd & \gg & \gg 4.6 \end{array} \right.$	$O_{II} \left\{ \begin{array}{lll} \gg 1 Re_{II} & \gg 2.0 \\ \gg 3 O_I & \gg 2.6 \\ \gg 1 Re_I & \gg 2.6 \end{array} \right. \left. \begin{array}{l} \text{approximately} \\ \text{coplanar} \end{array} \right.$
$Cd \left\{ \begin{array}{lll} \gg 4 N & \gg & \gg 2.1 \\ \gg 4 Re_{II} & \gg & \gg 4.6 \\ \gg 4 Re_I & \gg & \gg 5.2 \end{array} \right.$	$N \left\{ \begin{array}{lll} \gg 1 Cd & \gg 2.1 \\ \gg 3 O_I & \gg 2.7 \end{array} \right. \left. \begin{array}{l} \text{approximately at} \\ \text{adjacent corners} \\ \text{of a square} \end{array} \right.$

From the above data it is easily seen that the principal bonds of the oxygen atoms are to the nearest rhenium atom as would be expected; however, O_I is also stabilized by its proximity to one of the hydrogen atoms of each of three adjacent ammonia groups, forming possibly partial hydrogen bonds, while O_{II} is stabilized by its proximity

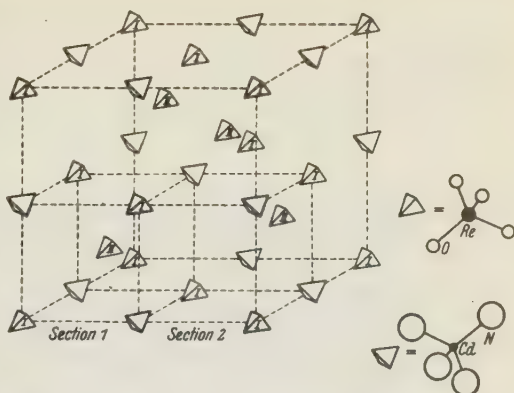


Figure 1. The structure of $Cd(NH_3)_4(ReO_4)_2$. A diagrammatic representation of the full unit cube.

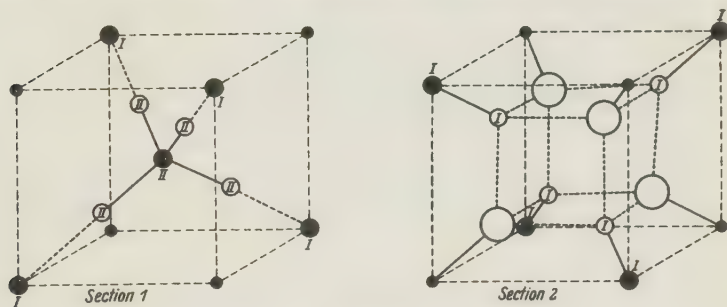


Figure 2. Detailed sections showing $\frac{1}{8}$ of the unit cube each, as indicated. Full lines represent principal bonds, dotted lines, secondary bonds.

(2.6 Å) to a Re_I atom. Thus the structure appears plausible on the basis of electrostatic bond considerations.

The author wishes to express his appreciation to Dr. Linus Pauling for his interest and advice during this investigation.

Summary. $Cd(NH_3)_4(ReO_4)_2$ is shown to have a face centered cubic unit with $a_0 = 10.53$ Å containing four molecules. The atomic arrangement is based on the space group $T_d^2-F\bar{4}3m$ and contains nonequivalent ReO_4 groups. The parameters could not be accurately evaluated but an approximate description of the complete structure is given above. $Zn(NH_3)_4(ReO_4)_2$ and $Co(NH_3)_4(ReO_4)_2$ undoubtedly have the same structure, which also is probably that of the similar permanganate compounds.

Received 24th June 1935.

Structure of solid Solutions of Fe_2O_3 in Mn_3O_4 .

Von E. J. W. Verwey and M. G. van Bruggen,

Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken Eindhoven-Holland.

If $MnO \cdot Fe_2O_3$ ("manganous ferrite") is heated in air (1250°), it absorbs according to Hilpert and Wille¹⁾ exactly the amount of oxygen corresponding to a conversion of the MnO into Mn_3O_4 . Actually we stated that in mixtures of the oxides of iron and manganese, heated between 900° and 1300° , Mn is present as Mn_3O_4 and Fe as Fe_2O_3 . This is in accordance with the chemical behaviour of the oxides heated in air separately: the dissociation of Mn_2O_3 occurs at about 900° , that of Fe_2O_3 beyond 1380° C.

We have studied the system $Mn_3O_4 - Fe_2O_3$. In the present note we deal with the crystal structure of mixtures rich in manganese, which are of some interest from a crystallographic point of view.

The oxidised "ferrite", having a composition $Mn_3O_4 : 3 Fe_2O_3$, has cubic spinel structure. This structure must be understood in a way similar to the structure of $\gamma\text{-}Fe_2O_3$, described in a previous note²⁾. The latter has an averaged structure with regard to the cations; the unit cell contains 32 oxygen ions (face-centred positions) and on the average $21\frac{1}{3}$ cations distributed statistically over 24 definite (spinel) positions. In the present case we must assume a statistical distribution of 7.4 Mn and 14.8 Fe (22.2 cations) over $8 + 16$ (24) positions; a more detailed description of this distribution³⁾ seems difficult, since the scattering power of Mn and Fe ions is almost the same, and the number of vacant positions (1.8) is still smaller than in the case of $\gamma\text{-}Fe_2O_3$ ($2\frac{2}{3}$).

Mn_3O_4 (Hausmannite) has tetragonal symmetry. But according to Aminoff⁴⁾, its structure, if described with the aid of a face-centred unit cell, shows strong analogy to the spinel structure; the axial ratio c/a , however, is 1.16, corresponding to a "tetragonal distortion" of the cubic spinel unit.

The close relation of both structures is confirmed by our following observations. Mixtures of Mn_3O_4 and Fe_2O_3 were heated for a sufficiently long time at temperatures between 900° and 1300° , cooled rapidly and

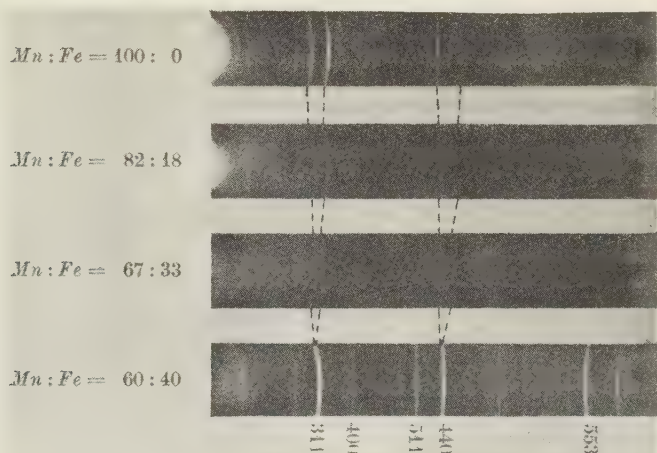
1) Hilpert, S., and Wille, A., Z. physik. Chem. (B) 18 (1932) 305.

2) Verwey, E. J. W., Z. Kristallogr. 91 (1935) 65.

3) Cf. Barth, T. F. W., and Posnjak, E., ibid. 82 (1932) 325.

4) Aminoff, G., Z. Kristallogr. 64 (1926) 475.

examined with the aid of Fe $K\alpha$ radiation after the Debye-Scherrer method. We observed solid solutions of Fe_2O_3 in Mn_3O_4 over a wide range. As one goes from pure Mn_3O_4 to mixtures containing increasing amounts of Fe_2O_3 , the tetragonal Hausmannite structure is maintained, but c/a



X-ray diagrams of Mn_3O_4 and of solid solutions with increasing amounts of Fe_2O_3 .

Fig. 1.

decreases gradually; the unit cell approaches continually the cubic cell of spinel. When the atomic ratio $Mn : Fe = 60 : 40$ is reached, the doublets (113) (311), (004) (400), (115) (511), (404) (440), (535) (553) are merged into one single reflection, and up from this point the structure cannot be distinguished anymore from a cubic one ($c/a = 1.00$). Fig. 1 shows the gradual change of the distance of the doubled lines mentioned above for a few compositions, viz:

Mn_3O_4	$a = 8.14$	$c = 9.42$	$c/a = 1.16$
$Mn : Fe = 82 : 18$	$a = 8.2^5$	$c = 9.2^5$	$c/a = 1.12$
$Mn : Fe = 67 : 33$	$a = 8.4$	$c = 8.8^5$	$c/a = 1.05$
$Mn : Fe = 60 : 40$	$a = 8.5^5$	$c = 8.5^5$	$c/a = 1.00$

These phenomena indicate that one of the ions of manganese (possibly Mn^{4+}) has a strong tendency towards a nonspherical field distribution¹.

1) Mn^{2+} and Fe^{3+} have probably very similar electronic configurations. These should have a lowest state of the type 6S , yielding a spherical charge distribution. On the other hand the configuration of quadrivalent Mn^{4+} has as lowest states 4F , 2G , 2H , differing only a few volts in their energy levels. (R. F. Backer and S. Goud-

An analogous behaviour has been observed in the case of the face-centred tetragonal γ -modification of Mn and its alloys with Cu , though here c/a is less than unity and the changes of the axial ratio are smaller ($c/a = 0.94$)¹). By substituting part of the manganese in Mn_3O_4 by Fe^{3+} ions (and a number of vacant positions) this tendency decreases gradually, until at a definite composition the number of these "nonspherical" ions of manganese is not sufficient to "distort" the face-centred lattice, and a regular arrangement of the oxygen ions around the cations is reached. It is noteworthy that during this process the volume of the unit cell remains practically constant: for Mn_3O_4 $a^2c = 624 \text{ \AA}^3$, for the mixed crystal $Mn:Fe = 60:40$ we find $a^3 = (8.55)^3 = 625 \text{ \AA}^3$. This explains probably the formation of mixed crystals and the gradual character of the structural changes.

On the other hand it is interesting to remark that Mn_3O_4 is the only substance of the series that has a complete arrangement of the cations (ratio cations: anions = 3:4). In the solid solutions this ratio decreases continually with increasing content of Fe_2O_3 , i. e. an increasing number of vacant positions is distributed over the lattice, in the same way as has been described for γ - Fe_2O_3 and other compounds²).

smit, Atomic Energy States, McGraw Hill, New-York 1932). These states, mixed by the lattice field perturbation, may yield as lowest states charge distributions of lower symmetry.

1) Persson, E., and Öhman, E., Nature **124** (1929) 333. Sekito, S., Z. Kristallogr. **72** (1929) 406.

2) Verwey, E. J. W., l. c.; cf. also J. Chem. Physics, Sept. 1935.

Eindhoven, 5th June 1935.

Received 20th July 1935.

Die Steinsalzstruktur der Verbindung Li_2TiO_3 und ihre Mischkristallbildung mit MgO und $\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Von Ernst Kordes.

(Mitteilung aus dem Institut für Mineralogie und Petrographie der Universität Leipzig, Nr. 363.)

Die Untersuchungen zahlreicher Forscher über die Isomorphiebedingungen besonders während der letzten 15 Jahre haben ergeben, daß bei der isomorphen Substitution einzelner Gitterkomponenten der gleichen Wertigkeit nicht die große Bedeutung zukommt, wie früher angenommen wurde. Neben anderen Voraussetzungen, wie z. B. der gleichen Koordinationszahl und ähnlichen Polarisationsseigenschaften, muß in erster Linie die Ähnlichkeit der Raumbeanspruchung der einander ersetzenden Gitterbausteine erfüllt sein. Besonders bei komplizierten Verbindungen, wie z. B. bei den Feldspaten, Pyroxenen und Amphibolen hat man sich schon längst daran gewöhnt, daß einzelne Ionen bzw. Atome durch andere ungleicher Valenz ersetzt werden können, sofern durch gekoppelte Substitution weiterer Ionen die Elektroneutralität des Gitters gewahrt bleibt.

Das Ziel der hier mitgeteilten Untersuchungen war, zu zeigen, daß unter günstigen Bedingungen selbst bei allereinfachstem Gitterbau, wie z. B. vom Steinsalztyp, ganz normale Mischkristalle erhalten werden können, in denen Ionen verschiedener Wertigkeit einander in gleichen Positionen ersetzen.

Verfasser wählte für seine Untersuchungen die Ionen Li^{+1} , Mg^{+2} , Fe^{+3} und Ti^{+4} , deren Ionenradien recht ähnlich sind, und die allesamt gegenüber Sauerstoff die Koordinationszahl 6 betätigen können. Zugleich war bekannt, daß diese Ionen sich in komplizierten Verbindungen, z. B. in einigen natürlichen Alumosilikaten, einander z. T. isomorph zu vertreten vermögen.

I. Die Steinsalzstruktur von Li_2TiO_3 ¹⁾.

Schmilzt man TiO_2 mit einer gegenüber dem Molverhältnis 1:1 überschüssigen Menge Li_2CO_3 , so erhält man nach dem Erstarren ein

1) Vgl. die vorläufige Mitteilung des Verfassers, Fortschr. Mineral. u. Petrogr. 18 (1933) 27. Die dort angeführten Zahlen sind nunmehr z. T. durch genauere ersetzt worden. Die in der vorläufigen Mitteilung angegebene Gültigkeit des Nernst'schen Verteilungssatzes hat sich bei der Untersuchung einer größeren Anzahl Schmelzen nicht bestätigt.

Gemenge der Kristalle von Li_2CO_3 und Li_2TiO_3 . Durch Behandeln mit Säuren kann man das Li_2CO_3 entfernen und auf diese Weise das Li_2TiO_3 in reinem Zustand erhalten.

Die Analyse des Präparats ergab eine Zusammensetzung entsprechend der Formel Li_2TiO_3 . Die Verbindung ist chemisch sehr widerstandsfähig und läßt sich erst durch längeres Kochen mit konzentrierten Säuren, am besten mit einem Gemisch von starker Schwefelsäure und Salzsäure, in Lösung bringen. Die Verbindung Li_2TiO_3 verhält sich in dieser Hinsicht also ganz anders als die übrigen Alkalititanate, die schon in reinem Wasser recht leicht hydrolytisch gespalten werden.

Weitere Verbindungen außer Li_2TiO_3 konnten im System Li_2O (bzw. Li_2CO_3) und TiO_2 aus Schmelzen nicht erhalten werden.

Unter dem Mikroskop besteht das auf diese Weise gewonnene feinkörnige, weiße Pulver von Li_2TiO_3 aus sehr hochlichtbrechenden isotropen rundlichen Körnern oder mehr oder weniger scharf ausgebildeten Oktaedern. Andere Flächen als Oktaeder konnten bei den vielen hergestellten Präparaten nicht mit Sicherheit beobachtet werden.

Die isotrope Form von Li_2TiO_3 ist anscheinend nicht besonders stabil, da die Kriställchen mitunter nach längerer Zeit schwach doppelbrechend wurden. Beim Erhitzen auf Rotglut verwandeln sich die Körner meist schon nach kurzer Zeit in ein feinkörniges doppelbrechendes Aggregat, wobei das Pulver oft schwach bräunlich wird. Auch bei der Synthese mit überschüssigem Li_2CO_3 war es nicht leicht, vollkommen farblose Präparate von Li_2TiO_3 zu erhalten, die ausschließlich aus isotropen Körnern bestanden.

Die Dichte wurde bei einem möglichst isotropen Präparat von Li_2TiO_3 nach der Schwebemethode zu

$$D_{20^\circ} = 3,418$$

gefunden. (Die hierfür benutzte Clerci-Lösung war dem Verfasser von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft in dankenswerter Weise überlassen worden.) Die stärker doppelbrechenden Präparate ergaben niedrigere Dichtewerte.

Die Röntgenaufnahmen nach Debye-Scherrer ergaben ein sehr linienarmes Diagramm, das große Ähnlichkeit mit entsprechenden Aufnahmen von MgO zeigte. Das Ergebnis der Auswertung der Pulveraufnahme von Li_2TiO_3 ist in Tabelle I wiedergegeben. Es wurden nur Interferenzen mit geraden Indizes erhalten. Mit Steinsalz als Eichsubstanz wurde die Gitterkonstante von Li_2TiO_3 als Mittelwert:

$$a_0 = 4,1355 \pm 0,0007 \text{ \AA}$$

berechnet. Hieraus erhält man mit der gefundenen Dichte für die Anzahl Moleküle Li_2TiO_3 in der Elementarzelle:

$$n = 3,418 \cdot 4,1355^3 \cdot 0,606/109,98 = 1,332.$$

In der Elementarzelle sind mithin $1\frac{1}{3}$ Moleküle Li_2TiO_3 enthalten.

Tabelle I. Pulveraufnahme von Li_2TiO_3 .(Cu-K α -Strahlung, Kameradurchmesser 100 mm)

hkl	$\lg \sin \alpha$	Intensität		a_0 in Å
		gesch.	ber.	
111	—	0	0,44	—
200	9,57022	100	100	4,1347
220	9,72075	80	68	4,1345
311	—	0	4	—
222	9,80862	25	26	4,1363
400	9,87122	10	15	4,1350
331	—	2?	5	—
420	9,91955	50	62	4,1362
422	9,95916	70	85	4,1360
333	—	0	4	—
Mittel $a_0 = 4,1355 \pm 0,0007$				

Mit $n = 1\frac{1}{3}$ berechnet sich die Dichte zu:

$$D_{\text{röntg.}} = 1,333 \cdot 109,98/4,1355^3 \cdot 0,606 = 3,4212.$$

Dieser Wert stimmt genügend mit der gefundenen Dichte von 3,418 überein.

Die Anzahl von $1\frac{1}{3}$ Molekülen Li_2TiO_3 in der Elementarzelle entspricht, wenn man die Metallionen zusammenzieht und mit M bezeichnet, 4 MO . Da die Auswertung der Pulveraufnahme ein kubisch flächenzentriertes Gitter ergibt und die Verteilung der Intensitäten der vorhandenen Interferenzen ähnlich derjenigen bei MgO ist, so ist die einfachste Annahme, daß die isotrope Form von Li_2TiO_3 ein Kristallgitter vom Steinsalzttyp hat. Den 4 MgO pro Elementarzelle beim Magnesiumoxyd würden hier $1\frac{1}{3} Li_2TiO_3 = 4 MO$ entsprechen.

Bei einer Steinsalzstruktur mit $a_0 = 4,1355$ Å lassen sich $1\frac{1}{3}$ Moleküle Li_2TiO_3 nur bei statistischer Verteilung der Metallionen unterbringen. Die unter dieser Voraussetzung berechneten Intensitäten sind in Tabelle I Spalte 4 aufgeführt. Die Berechnung der Intensitäten erfolgte nach der bekannten Gleichung:

$$I = j \cdot (1 + \cos^2 \alpha) / \sin \alpha \cdot F^2.$$

Für F wurden die von R. W. James und G. W. Brindley¹⁾ angegebenen Werte benutzt.

1) James, R. W., und Brindley, G. W., Philos. Mag. (7) 12 (1931) 84; Z. Kristallogr. 78 (1931) 470.

Hierbei wurde

$$(2F_{Li} + F_{Ti})/3$$

eingesetzt. Man erkennt in Tabelle I die gute Übereinstimmung zwischen der geschätzten und der unter Annahme statistischer Verteilung der Metallionen berechneten Intensitäten. Hiermit wurde zugleich verständlich, weshalb auf den Röntgendiagrammen von Li_2TiO_3 praktisch nur die Interferenzen mit geraden Indizes zu sehen waren.

Wir haben somit in der isotropen Form des Li_2TiO_3 ein Gitter vom Steinsalztyp vor uns, in dem die Metallpositionen statistisch von einwertigen Li - und vierwertigen Ti -Ionen eingenommen werden.

Das Li_2TiO_3 gesellt sich also der vor wenigen Jahren von E. Posnjak und T. Barth gefundenen Struktur von $Li_2Fe_2O_4$ zur Seite¹⁾, dessen isotrope Modifikation gleichfalls Steinsalzstruktur mit 1 Molekül $Li_2Fe_2O_4 = 4 MO$ in der Elementarzelle hat. Hier werden die Metallpositionen statistisch von einwertigen Li - und von dreiwertigen Fe -Ionen besetzt.

In Tabelle 2 sind die entsprechenden Daten der drei isostrukturellen Verbindungen MgO , Li_2TiO_3 und $Li_2Fe_2O_4$ einander gegenübergestellt.

Tabelle II.

Molekülzahl in der Elementarzelle	Gitterkonstante in Å		Dichte		Molekular- volumen = $4 MO : D_{\text{röntg.}}$
	röntgen.	berechnet aus Ionenradien	gef.	röntgen.	
$4 MgO = 4 MO$	4,205 ²⁾	4,200	3,579 ⁴⁾	3,585 ⁴⁾	44,8
$4 Li_2Fe_2O_4 = 4 MO$	4,141 ³⁾	4,090	4,368 ³⁾	4,405	43,0
$1\frac{1}{3} Li_2TiO_3 = 4 MO$	4,135	4,106	3,418	3,421	42,7

Bei der Berechnung der Gitterkonstanten aus starren Ionenkugeln wurden hier folgende Ionenradien benutzt⁵⁾:

$$Li^{+1} R = 0,78 \text{ Å}, Mg^{+2} R = 0,78 \text{ Å}, Fe^{+3} R = 0,67 \text{ Å}, Ti^{+4} R = 0,64 \text{ Å}$$

II. Die Mischkristallbildung im System $MgO-Li_2TiO_3-Li_2Fe_2O_4$.

Die aus Tabelle 2 erkennbaren nahen Beziehungen zwischen den Kristallstrukturen von MgO , Li_2TiO_3 und $Li_2Fe_2O_4$ ließen eine isomorphe Mischbarkeit dieser drei Verbindungen untereinander erwarten. Da schon bei den reinen Verbindungen Li_2TiO_3 und $Li_2Fe_2O_4$ Steinsalz-

1) Posnjak, E., und Barth, T. F. W., Physic. Rev. **38** (1931) 2234—2239.

2) Extrapoliert, siehe weiter unten. 3) Posnjak, E., und Barth, T., l. c.

4) Haase, M., Z. Kristallogr. **65** (1927) 514.

5) Goldschmidt, V. M., Fortschr. d. Miner. u. Petrogr. **15** (1934) II. T., 88.

struktur mit statistischer Verteilung der Metallionen vorlag, würde die verschiedene Valenz vermutlich auch der isomorphen Mischbarkeit dieser Verbindungen nicht hinderlich sein.

Zuerst wurde das System $\text{MgO} - \text{Li}_2\text{TiO}_3$ in dieser Richtung untersucht. Die Mischkristalle mit viel Li_2TiO_3 wurden aus Schmelzen von TiO_2 und MgCO_3 bzw. MgO mit überschüssigem Li_2CO_3 , das zugleich als Flußmittel diente, hergestellt. Das übriggebliebene Li_2CO_3 wurde nach dem Erkalten mit Säuren entfernt. Die mikroskopische Untersuchung zeigte, daß man hierbei immer vollkommen isotrope rundliche Körner oder Oktaeder erhielt. MgO -reichere Mischkristalle konnten auf diese Weise nicht in genügend homogener Form erhalten werden, oder das Präparat war so feinkörnig, daß die mikroskopische Prüfung auf Reinheit nicht durchführbar war. Die Mischkristalle mit höherem MgO -Gehalt wurden daher auf anderem Wege hergestellt. TiO_2 wurde in heißer konzentrierter Schwefelsäure gelöst und aus der neutralen Lösung nach Verdünnung das Titan mit NH_3 oder mit Essigsäure gefällt. Der ausgewaschene Niederschlag wurde in einer Lithium- und Magnesiumacetathaltigen Lösung aufgeschlämmt, zur Trockene eingedampft und auf dem Sandbade schwach gegläht. Hierauf wurde das Produkt nach Zusatz von etwas NH_4NO_3 im Platintiegel gegläht, bis es reinweiß war. Das Glühprodukt wurde mit etwas Li_2CO_3 sorgfältig verrieben und im Platintiegel vor dem Gebläse geschmolzen. Die MgO -ärmeren Mischkristalle konnten durch Behandlung mit recht starker Salzsäure, eventuell sogar unter Erwärmen, vom überschüssigen Li_2CO_3 befreit werden. Die MgO -reicheren Glieder der Reihe waren jedoch chemisch bedeutend weniger resistent und durften zur Befreiung vom Li_2CO_3 nur mit verdünnter Essigsäure und nur in der Kälte behandelt werden. Auf diese Weise wurden auch von den MgO -reicheren Mischkristallen genügend grobkörnige und homogene Präparate erhalten.

Durch die isomorphe Aufnahme geringer Mengen MgO wurde die isotrope Form von Li_2TiO_3 offenbar stabilisiert, da die Mischkristalle mit MgO keinerlei Umwandlung in die doppelbrechende Modifikation zeigten und stets reinweiß waren.

Von sämtlichen auf Grund der mikroskopischen Untersuchung als rein befundenen Präparaten wurden chemische Analysen und teilweise auch Röntgenaufnahmen (mit Steinsalz) gemacht. Vom reinen Li_2TiO_3 und von vier Mischkristallen wurde außerdem die Lichtbrechung bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle III zusammengestellt. Aus den ausgeführten Synthesen kann man schließen, daß zwischen MgO und Li_2TiO_3 höchst wahrscheinlich eine lückenlose

Reihe von Mischkristallen besteht. Bei der Mischkristallbildung erfolgt im Gitter ein gekoppelter Ersatz von 3 Mg durch $Li_2^{+1}Ti^{+4}$.

Alle Pulveraufnahmen ergeben auch für die Mischkristalle Steinsalzstruktur. Die Gitterkonstante steigt kontinuierlich mit zunehmendem MgO -Gehalt, zugleich treten auch immer deutlicher die Interferenzen mit ungeraden Indizes auf, die auf Pulveraufnahmen von reinem Li_2TiO_3 (Cu -Strahlung), wie oben erörtert wurde, nicht zu sehen sind, bei reinem MgO dagegen auftreten. Irgendwelche zusätzliche Interferenzen wurden innerhalb der Mischkristalle nicht beobachtet.

Tabelle III. Mischkristalle des Systems $MgO-Li_2TiO_3$.

Nr.	Mol. %		Mol. %		a_0 in Å		n_D
	Li_2TiO_3	MgO	Li_2TiO_3	$(MgO)_3$	gef.	additiv berechnet	
1	100	0	100	0	$\begin{cases} 4,1355 \\ \pm 0,0007 \end{cases}$	—	$2,087 \pm 0,001$
2	83,75	16,25	93,93	6,07	$\begin{cases} 4,1400 \\ \pm 0,0018 \end{cases}$	4,1398	—
3	69,8	30,2	—	—	—	—	—
4	68,1	31,9	—	—	—	—	—
5	67,0	33,0	—	—	—	—	—
6	61,3	38,7	82,6	17,4	$\begin{cases} 4,1474 \\ \pm 0,0032 \end{cases}$	4,1478	$2,025 \pm 0,003$
7	49,0	51,0	—	—	—	—	—
8	41,0	59,0	67,6	32,4	$\begin{cases} 4,1585 \\ \pm 0,0023 \end{cases}$	4,1582	$1,973 \pm 0,003$
9	40,8	59,2	—	—	—	—	—
10	36,9	63,1	63,4	36,6	$\begin{cases} 4,1607 \\ \pm 0,0014 \end{cases}$	4,1611	$1,961 \pm 0,002$
11	36,4	63,6	—	—	—	—	—
12	23,44	76,56	—	—	—	—	—
13	4,47	95,53	12,3	87,7	$\begin{cases} 4,1970 \\ \pm 0,0029 \end{cases}$	4,1970	$1,786 \pm 0,003$
14	0	100	0	100	(4,2056) ¹⁾	—	1,7366 ²⁾

Will man die Abhängigkeit der Gitterkonstante von der molaren Zusammensetzung der Mischkristalle richtig darstellen, so muß die Anzahl Atome pro Elementarzelle berücksichtigt werden. Das reine MgO enthält 4 MgO , das reine Li_2TiO_3 $1\frac{1}{3}$ Li_2TiO_3 in der Elementarzelle; einem Li_2TiO_3 entsprechen also drei MgO . In Tabelle III sind neben den gewöhnlichen Molprozenten daher auch noch die auf die »Molekulargrößen« Li_2TiO_3 und $(MgO)_3$ bezogenen Molprozent

1) Extrapoliert.

2) Haase, M., l. c.

angegeben. Letztere Konzentrationsangaben sind auch der Figur 1 zugrunde gelegt. Bei dieser in diesem Fall allein maßgebenden Darstellungsweise liegen die gefundenen Werte der Gitterkonstanten praktisch genau auf einer Geraden, deren Extrapolation für reines MgO die Gitterkonstante

$a_0 = 4,2056 \text{ \AA}$ ergibt. Dieser durch Extrapolation erhaltene Wert liegt zwischen dem von V. M. Goldschmidt und Mitarbeitern¹⁾ sowie dem von R. G. Wyckoff²⁾ mit Steinsalz als Eichsubstanz für MgO gefundenen Gitterkonstante $a_0 = 4,208 \pm 0,003$ bzw. $a_0 = 4,203 \text{ \AA}$. Die aus den Gitterkonstanten der reinen Komponenten MgO und Li_2TiO_3 ($4,2056$ bzw. $4,1355 \text{ \AA}$) additiv berechneten Gitterkonstanten der Mischkristalle sind in der 7. Spalte von Tabelle III angegeben.

Die Bestimmung der z. T. sehr hohen Lichtbrechung der Präparate erfolgte durch Einbettung in Piperin- SbJ_3 -Gläser³⁾. Die Messung der Lichtbrechung der Gläser geschah nach der Prismenmethode. Als Lichtquelle diente eine Osram-Natriumlampe. Während die Gitterkonstanten von Li_2TiO_3 ($a_0 = 4,135 \text{ \AA}$) und MgO ($a_0 = 4,205 \text{ \AA}$) recht ähnlich sind, ist der Unterschied in der Lichtbrechung dieser beiden Verbindungen ungeheuer groß. Die Lichtbrechung ändert sich daher in der isomorphen Reihe $MgO - Li_2TiO_3$ von $1,7366$ ⁴⁾ bis $2,087$. Eine geringe Änderung in der Zusammensetzung der Mischkristalle macht sich daher bei der Lichtbrechung schon erheblich bemerkbar, nicht dagegen bei der Gitterkonstante. Die Mischkristallpräparate ergaben auch entsprechend allesamt scharfe Röntgen-Interferenzlinien, und die Werte ihrer Gitterkonstanten liegen ausgezeichnet auf der verbindenden Geraden. Bei der Bestimmung der Lichtbrechung war dagegen deutlich zu erkennen, daß die einzelnen Körner untereinander nicht genau dieselbe

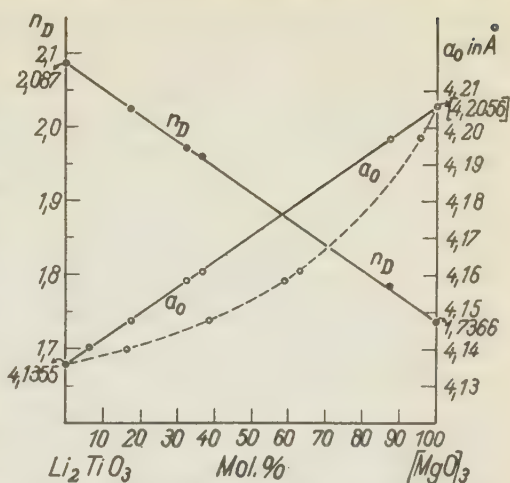


Fig. 1. Gitterkonstanten und Lichtbrechung der Mischkristalle im System $Li_2TiO_3 - MgO$.

1) Goldschmidt, V. M., Geochem. Verteilungsgesetze VIII (1927) 146.

2) Wyckoff, R. G., Amer. J. Sci. (5) 10 (1925) 409.

3) Haase, M., l. c. 4) Haase, M., l. c.

Zusammensetzung hatten. Bei Berücksichtigung der Herstellungsmethode — ohne Tempern — war diese Beobachtung nicht überraschend. Die Lichtbrechung der Mischkristalle konnte mithin nur innerhalb eines Intervalls eingengt werden, weshalb in Tabelle III, Spalte 8, die Lichtbrechung der Mischkristalle nur mit $\pm 0,002$ bis $0,003$ angegeben ist.

Beim reinen Li_2TiO_3 wurde die Lichtbrechung zwischen derjenigen zweier Gläser eingengt, deren Brechungsquotienten sich bei der Messung der Prismen nur um $0,001$ unterschieden, so daß eine Interpolation einen Fehler von nur $\pm 0,0005$ ergeben würde. Da man aber außerdem mit einem eventuellen kleinen Unterschied der Lichtbrechung des Einbettungspräparats und des Prismas rechnen muß, so soll für reines isotropes Li_2TiO_3

$$n_D = 2,087 \pm 0,001$$

angegeben werden.

In Fig. 1 sind die Ergebnisse der wegen der teilweisen Feinkörnigkeit der Präparate recht mühsamen Bestimmungen der Lichtbrechung mit-dargestellt. Bei der in Fig. 1 benutzen, oben erörterten Konzentrationsangabe liegen die Werte der Lichtbrechung der Mischkristalle ebenfalls praktisch auf der verbindenden Geraden.

Aus der linearen Abhängigkeit der Gitterkonstante und der Lichtbrechung von der molaren Zusammensetzung der Elementarzellen darf man schließen, daß bei der Bildung der Mischkristalle von MgO mit Li_2TiO_3 keine merkliche Deformation der Ionen der reinen Komponenten erfolgt.

Um zu illustrieren, in wie hohem Maße das Bild bei falscher Darstellung der molaren Konzentration entstellt wird, sind in Fig. 1 die Gitterkonstanten (gestrichelte Kurve) auch noch für die Molarkonzentration von $x Li_2TiO_3 + (100 - x) MgO$ statt $x Li_2TiO_3 + (100 - x) (MgO)_3$ dargestellt.

In der isomorphen Reihe $Li_2TiO_3 - MgO$ haben wir oxydische Mischkristalle vom Steinsalztyp vor uns, in denen die Metallpositionen von statistisch verteilten Li^{+1} , Mg^{+2} - und Ti^{+4} -Ionen eingenommen werden.

Hierauf wurden auch Mischkristalle aus den binären Systemen $MgO - Li_2Fe_2O_4$ und $Li_2TiO_3 - Li_2Fe_2O_4$ hergestellt. Durch Zusammenschmelzen von $MgCO_3$ bzw. MgO und Fe_2O_3 sowie von TiO_2 und Fe_2O_3 mit überschüssigem Li_2CO_3 wurden keine homogenen Präparate erhalten, so daß die Synthese über die Hydroxyde geführt werden mußte. Die frisch gefällten und ausgewaschenen Hydroxyde von Mg^{+2} und Fe^{+3} bzw. von Ti^{+4} und Fe^{+3} wurden in einer Lösung von Li_2CO_3 aufgeschlämmt

und zur besseren Durchmischung aufgeköcht. Die zur Trockene eingedampften Produkte wurden sorgfältig zerrieben und mit überschüssigem Li_2CO_3 geschmolzen. Nach Entfernen des freien Li_2CO_3 mit kalter, verdünnter Essigsäure hinterblieben hochlichtbrechende isotrope rundliche oder oktaedrische Kriställchen. Die Intensität der Braunfärbung stieg mit dem Gehalt an Fe_2O_3 stark an.

Tabelle IV. Mischkristalle aus den Systemen

 $MgO—Li_2Fe_2O_4$ und $Li_2TiO_3—Li_2Fe_2O_4$.

Zusammensetzung der Mischkristalle				a_0 in Å
79,4 Mol. % MgO	}	49,1 Mol. % $(MgO)_4$	}	$4,1744 \pm 0,0021$
20,6 » $Li_2Fe_2O_4$		50,9 » $Li_2Fe_2O_4$		
63,2 Mol. % $Li_2Fe_2O_4$	}	69,6 Mol. % $Li_2Fe_2O_4$	}	$4,1421 \pm 0,0012$
36,8 » Li_2TiO_3		30,4 » $(Li_2TiO_3)_{14}$		

In Tabelle IV ist die Zusammensetzung und die Gitterkonstante (mit Steinsalz als Eichsubstanz) je eines rein dargestellten und näher untersuchten binären Mischkristallpräparats aus den Systemen $MgO—Li_2Fe_2O_4$ und $Li_2TiO_3—Li_2Fe_2O_4$ wiedergegeben. Die Pulveraufnahmen ergaben, wie zu erwarten war, für beide Mischkristalle ebenfalls Steinsalzstruktur. Zur richtigen Darstellung der Abhängigkeit der Gitterkonstante von der Zusammensetzung muß man in diesen beiden Systemen die Molkonzentrationen auf die »Molekulargrößen« $(MgO)_4$ und $Li_2Fe_2O_4$ bzw. auf $(Li_2TiO_3)_{14}$ und $Li_2Fe_2O_4$ beziehen. Nimmt man an, daß hier, bezogen auf diese Molkonzentrationen der Mischkristalle, ebenso wie im System $Li_2TiO_3—(MgO)_3$ eine lineare Abhängigkeit der Gitterkonstanten von der Zusammensetzung besteht, so berechnen sich mit den in Tabelle IV angegebenen Gitterkonstanten der Mischkristalle und der Gitterkonstante von reinem MgO ($4,2056$ Å) bzw. von reinem Li_2TiO_3 ($4,1355$ Å) folgende Werte für die Gitterkonstante von reinem $Li_2Fe_2O_4$:

aus dem System $MgO—Li_2Fe_2O_4$ $a_0 = 4,1443$ Å

aus dem System $Li_2TiO_3—Li_2Fe_2O_4$ $a_0 = 4,1450$ Å

Die beiden auf diese indirekte Weise erhaltenen Werte, die im Mittel $a_0 = 4,1446$ Å ergeben, stimmen untereinander genügend überein und passen auch gut zu der von E. Posnjak und T. Barth¹⁾ für $Li_2Fe_2O_4$ ermittelten Gitterkonstante von $4,141$ Å. Die Differenz liegt innerhalb der vorhandenen Fehlergrenze der Berechnungsweise. Aus der hieraus zu entnehmenden praktisch geradlinigen Abhängigkeit der Gitterkonstanter von der molaren Zusammensetzung der Mischkristalle darf man schließen,

1) Posnjak, E., und Barth, T., l. c.

daß in den binären Systemen $MgO - Li_2Fe_2O_4$ und $Li_2TiO_3 - Li_2Fe_2O_4$ bei der Bildung der Mischkristalle ebenfalls, wie zu erwarten war, keine merkliche Deformation der Ionen eintritt. In diesen beiden Systemen erfolgt bei der Mischkristallbildung ein gekoppelter Ersatz folgender Art: $2 Mg \rightleftharpoons LiFe^{+3}$ bzw. $3 LiFe^{+3} \rightleftharpoons 2 Li_2Ti^{+4}$.

Das System $MgO - Li_2Fe_2O_4$ liefert uns Mischkristalle vom Steinsalztyp mit statistisch verteilten Li^{+1} , Mg^{+2} - und Fe^{+3} -Ionen, das System $Li_2TiO_3 - Li_2Fe_2O_4$ entsprechende Kristalle mit Li^{+1} , Fe^{+3} - und Ti^{+4} -Ionen in gleichwertigen Gitterpositionen!

Schließlich wurde auch noch der Versuch unternommen, ternäre Mischkristalle mit den drei Komponenten MgO , Li_2TiO_3 und $Li_2Fe_2O_4$ herzustellen. Die Synthese homogener Mischkristalle aus diesen drei Verbindungen gelingt ebenfalls am besten vermittlels der frisch gefällten und ausgewaschenen Hydroxyde von Magnesium, Eisen und Titan, die in einer Lösung von Li_2CO_3 vermischt und aufgeköcht, zur Trockene eingedampft, sorgfältig zerrieben und mit etwas überschüssigem Li_2CO_3 geschmolzen werden. Das unverbrauchte Li_2CO_3 wird mit kalter verdünnter Essigsäure entfernt. Auf diese Weise wurde ein gut kristallisiertes Präparat erhalten, das auf Grund der mikroskopischen Untersuchung ausschließlich aus vollkommen isotropen hochlichtbrechenden braunen oktaedrischen Kriställchen bestand. Die Färbung gleich großer Kristalle zeigte gleiche Intensität der Braunfärbung. Die Mischkristalle hatten also untereinander praktisch dieselbe Zusammensetzung, das Präparat war mithin genügend homogen. Die chemische Analyse dieses reinen Präparats ergab in Gewichtsprozenten:

MgO 9,51, Li_2O 17,09, Fe_2O_3 55,40, TiO_2 18,00.

Dieses Analysenergebnis ergibt folgende molekulare Zusammensetzung der Mischkristalle:

MgO 40,48 Mol%, Li_2TiO_3 23,51 Mol%, $Li_2Fe_2O_4$ 36,31 Mol%

oder bezogen auf die hier maßgebenden Molekulargrößen:

$(MgO)_4$ 15,70 Mol%, $(Li_2TiO_3)_{1\frac{1}{2}}$ 27,55 Mol%, $Li_2Fe_2O_4$ 56,75 Mol%.

Die Röntgenaufnahme des Pulvers zeigte scharfe Interferenzlinien und ergab für diesen Mischkristall ebenfalls Steinsalzstruktur. Irgendwelche neue Interferenzlinien wurden nicht beobachtet. Die Gitterkonstante dieses Mischkristalls wurde mit Steinsalz als Eichsubstanz zu $a_0 = 4,152 \pm 0,002 \text{ \AA}$ ermittelt. Benutzt man für die Gitterkonstanten der drei reinen Komponenten MgO , Li_2TiO_3 und $Li_2Fe_2O_4$ bzw. die Werte 4,2056 Å, 4,1355 Å und 4,1446 Å, so berechnet sich aus dem ge-

gefundenen Gehalt an $(MgO)_4$, $(Li_2TiO_3)_{13}$ und $Li_2Fe_2O_4$ für den ternären Mischkristall bei Additivität der Gitterkonstanten der Wert $a_0 = 4,1517 \text{ \AA}$, in guter Übereinstimmung mit der gefundenen Gitterkonstante von $4,152 \text{ \AA}$.

Die ternären Mischkristalle von MgO , Li_2TiO_3 und $Li_2Fe_2O_4$ sind demnach Kristalle mit Steinsalzgitter, in denen die gleichwertigen Positionen der Metalle unter statistischer Verteilung von einwertigen Li -, zweiwertigen Mg -, dreiwertigen Fe - und vierwertigen Ti -Ionen, die Positionen der Anionen dagegen von zweiwertigen Sauerstoff eingenommen werden. Diese auf den ersten Blick scheinbar so verschiedenartigen Ionen ergeben trotzdem zusammen durchaus stabile und homogene Kristalle vom Typus des MgO .

Die Übereinstimmung zwischen der gefundenen und der aus der Zusammensetzung additiv berechneten Gitterkonstante zeigt, daß diese verschiedenwertigen Ionen ohne merkliche Deformation den gemeinsamen Mischkristall aufbauen.

Das hier im festen Zustand näher untersuchte System $MgO - Li_2TiO_3 - Li_2Fe_2O_4$ liefert mithin ein besonders schönes Beispiel für Kristalle mit so einfachem Gitteraufbau wie MgO (bzw. $NaCl$), in denen die gleichwertigen Metallpositionen gleichzeitig durch derartig verschiedenwertige Ionen wie Li^{+1} , Mg^{+2} , Fe^{+3} und Ti^{+4} besetzt werden können. Daß diese Ionen sich in den natürlichen, meist sehr viel komplizierter gebauten Verbindungen, besonders in den Alumosilikaten, so oft ebenfalls isomorph vertreten können, ist nach dieser Untersuchung erst recht verständlich.

In ähnlicher Weise wird man sich auch das häufige Vorhandensein merklicher Beimengungen in einfach gebauten Mineralen erklären können, wenn die Valenz der isomorph aufgenommenen Ionen mit denen des Wirtkristalls nicht übereinstimmt. Die verschiedene Wertigkeit braucht auch bei der Substitution in einfachsten Gittern oft nicht in dem Maße hinderlich zu sein, wie bisher mitunter angenommen wurde. Vom Standpunkt der Geochemie dürfte dieses Ergebnis vielleicht nicht unwichtig sein. Auch auf die Ergebnisse der unlängst in dieser Zeitschrift erschienenen Untersuchung des Verfassers über einen Li - Mg -Spinell $LiAl_5O_8$ sei in diesem Zusammenhang hingewiesen¹⁾. Es ist vielleicht nicht ausgeschlossen, daß unter geeigneten Bedingungen in der Natur vorkommende Spinelle auch kleine Mengen Li isomorph aufnehmen können, sofern in der Umgebung der auskristallisierenden Spinelle das

1) Kordes, E., Z. Kristallogr. (A) 91 (1935) 193.

Lithium genügend angereichert war. Nicht vergleichbar mit den hier behandelten Substitutionen ist die Einlagerung von in das Gitter passenden fremden Ionen zwischen die unverändert in ihren Lagen verbleibenden Atome des Wirtkristalls, wie z. B. beim Yttrfluorit von V. M. Goldschmidt und Mitarbeitern nachgewiesen worden ist.

III. Die Molekularrefraktionen von Li_2TiO_3 , $Li_2Fe_2O_4$ und der Erdalkalioxyde.

Die kristallisierten Verbindungen Li_2TiO_3 und $Li_2Fe_2O_4$ stellen in ihrer isotropen Form gewissermaßen Pseudomonoxyde dar. Ihre Isomorphie mit MgO ist in dem vorhergehenden Abschnitt gezeigt worden. Nunmehr soll ihre optische Einordnung in die Gruppe MgO , CaO , SrO und BaO geprüft werden.

Die Lichtbrechungen der Erdalkali-Oxyde, -Sulfide, -Selenide und -Telluride sind von M. Haase¹⁾ sorgfältig bestimmt worden. Ebenso wurden von ihm auch die Molekularrefraktionen dieser Stoffe berechnet.

Für Li_2TiO_3 und $Li_2Fe_2O_4$ sind nunmehr ebenfalls die für die Berechnung der Molrefraktionen erforderlichen Unterlagen vorhanden. Bei einem Vergleich der Molrefraktionen dieser beiden Verbindungen mit denen der Erdalkalioxyde muß man die Molrefraktionen von Li_2TiO_3 und $Li_2Fe_2O_4$ ebenfalls auf 1 MO beziehen. Es müssen also hierfür die Molekulargewichte von $(Li_2TiO_3)_\frac{1}{2}$ bzw. von $(Li_2Fe_2O_4)_\frac{1}{2}$ benutzt werden.

In Tabelle V sind die in Frage kommenden Daten zusammengestellt. Die Zahlen für MgO , CaO , SrO und BaO sind der oben genannten Arbeit von M. Haase entnommen. Den Werten für die Dichte und Lichtbrechung von $Li_2Fe_2O_4$ liegen die Angaben von E. Posnjak und T. Barth²⁾ zugrunde.

Tabelle V.

MO	Mol.- Gew.	Elektro- nenzahl pro Kation	$D_{\text{röntg.}}$	n_D	$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$	Molrefr.
$(Li_2TiO_3)_\frac{1}{2}$	36,59	7,333	3,421	2,087	0,528	5,65
MgO	40,32	10	3,582	1,7366	0,401	4,52
$(Li_2Fe_2O_4)_\frac{1}{2}$	47,39	12,5	4,405	2,40 ³⁾	0,613	6,60
CaO	56,08	18	3,367	1,837	0,443	7,37
SrO	103,63	36	5,143	1,870	0,455	9,17
BaO	153,36	54	6,086	1,980	0,493	12,42

de. Bei der Berechnung der Elektronenzahl der Kationen von Li_2TiO_3 und $Li_2Fe_2O_4$ ist die Gesamtzahl der Elektronen von Li_2Ti^{+4} bzw. von $Li_2Fe_2^{+3}$ durch 3 bzw. 4 dividiert worden.

1) Haase, M., l. c.

2) Posnjak, E., und Barth, T., l. c.

3) n_{Li} .

Man erkennt aus Fig. 2, daß die Mg -Verbindungen sich in optischer, wie bekanntlich auch sonst in mancher anderer Hinsicht von den entsprechenden Verbindungen des Ca , Sr und Ba merklich unterscheiden.

Die Molrefraktionen von $(Li_2TiO_3)_\frac{1}{2}$ und $(Li_2Fe_2O_4)_\frac{1}{2}$ ordnen sich gut in den allgemeinen Verlauf der Kurve der Erdalkalioxyde ein. Daß hierbei für $Li_2Fe_2O_4$ der Wert für n_{Li} eingesetzt wurde, ist bei dem benutzten Maßstab ohne Bedeutung.

Zugleich erkennt man, daß die Werte für Li_2TiO_3 und $Li_2Fe_2O_4$ der gestrichelten Extrapolation der Kurve der eigentlichen Erdalkalioxyde wesentlich näher liegen als der Wert von MgO . Man kann hieraus schließen, daß die isotropen Formen von Li_2TiO_3 und $Li_2Fe_2O_4$ mindestens in optischer Hinsicht einem hypothetischen niederen Homologen der eigentlichen Erdalkalioxyde näher stehen als MgO .

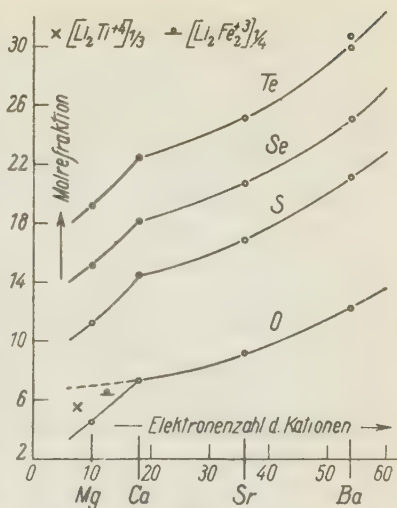
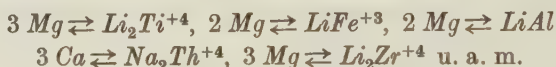


Fig. 2.

IV. Technische Folgerungen.

Zum Schluß sei noch kurz auf gewisse technische Folgerungen aus dieser Untersuchung hingewiesen. Bei der Herstellung von Geräten aus hochfeuerfesten Materialien, wie z. B. MgO und anderen Oxyden, aus Silikaten u. a. m., stößt man oft auf verschiedene Schwierigkeiten. Besonders das leichte Springen einzelner Produkte infolge zu großer Ausdehnungskoeffizienten sowie zu geringer chemische Widerstandsfähigkeit gegen gewisse Agenzien sind oft störend. In solchen Fällen wird bekanntlich oft durch geringe Zusätze von fremden Stoffen eine Verbesserung der Eigenschaften erzielt. In Geräten aus Alumosilikaten findet man z. B. mitunter auf Grund empirischer Erfahrung zugesetzte kleine Mengen von MgO , TiO_2 oder a. m. Aus dieser Untersuchung kann man folgern, daß man z. B. die Eigenschaften von Geräten aus MgO durchaus beeinflussen kann durch isomorphen Einbau nicht nur von FeO , sondern auch kleiner oder sogar größerer Mengen von Li^{+1} , Ti^{+4} oder Fe^{+3} . Es lassen sich im MgO 3 Mg durch $Li^{+1}Ti^{+4}$ in Form von Li_2TiO_3 oder 2 MgO durch $Li^{+1}Fe^{+3}$ in Gestalt von $Li_2Fe_2O_4$ isomorph

ersetzen. Ein Zusatz von Li_2TiO_3 zu MgO erhöht z. B. in hohem Maße die Widerstandsfähigkeit gegen konzentrierte Säuren, besonders HCl und HNO_3 . In ähnlicher Weise erhöht ein isomorpher Zusatz von Lithium in Form der spinellartig gebauten Verbindung $LiAl_5O_8$ bzw. $Li_2O \cdot 5 Al_2O_3$ zum gewöhnlichen Magnesiumspinell $MgAl_2O_4$, der ebenfalls keramisch verwendet wird, die Widerstandsfähigkeit gegen alkalische Schmelzen und vermutlich zugleich auch gegen konzentrierte Säuren¹⁾. Der Einfluß solcher isomorpher Zusätze auf die Ausdehnungskoeffizienten und andere Eigenschaften müßte von Fall zu Fall besonders geprüft werden. Für die keramische Industrie bzw. für die Industrie feuerfester Materialien würde jedenfalls von Wert sein, den Einfluß eines isomorphen Ersatzes folgender Elemente auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Brennprodukte bewußt näher zu studieren:



Zusammenfassung.

Zum Studium des isomorphen Ersatzes von Ionen ungleicher Valenz in gleichwertigen Positionen bei einfachsten Kristallgittern wird das System $MgO - Li_2TiO_3 - Li_2Fe_2O_4$ im festen Zustand näher untersucht.

Die Verbindung Li_2TiO_3 kristallisiert in ihrer isotropen Form mit Steinsalzstruktur in Analogie zu der schon bekannten Steinsalzstruktur des isotropen $Li_2Fe_2O_4$. Es wird die Gitterkonstante, die Dichte und die Lichtbrechung von Li_2TiO_3 ermittelt. Die beobachteten Intensitäten der Röntgeninterferenzen stimmen mit den unter Annahme statistischer Verteilung der Li^{+1} - und Ti^{+4} -Ionen berechneten Intensitäten gut überein. Li_2TiO_3 ist im Gegensatz zu den übrigen Alkalititanaten chemisch sehr widerstandsfähig. Bei höherem Erhitzen geht das reine Li_2TiO_3 in ein Aggregat doppelbrechender Körner über.

Li_2TiO_3 liefert mit MgO eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen, deren Gitterkonstanten und Lichtbrechung sich linear mit der molekularen Zusammensetzung der Elementarzellen ändern. Die Mischkristalle werden mit zunehmendem Gehalt an Li_2TiO_3 bedeutend resistenter gegen Säuren.

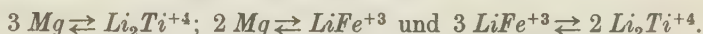
Es wird je ein binärer Mischkristall aus den Systemen $MgO - Li_2Fe_2O_4$ und $Li_2TiO_3 - Li_2Fe_2O_4$ näher untersucht. Die Gitterkonstanten dieser beiden Mischkristalle lassen sich ebenfalls additiv aus den Gitterkonstanten der reinen Komponenten berechnen.

1) Kordes, E., Z. Kristallogr. (A) 91 (1935) 193.

Ferner wird ein ternärer Mischkristall mit den Komponenten MgO , Li_2TiO_3 und $Li_2Fe_2O_4$ hergestellt und seine Gitterkonstante bestimmt. Diese zeigt ebenfalls praktisch Übereinstimmung mit dem aus den Gitterkonstanten der drei reinen Komponenten additiv berechneten Wert.

Die Pulveraufnahmen sämtlicher untersuchter Mischkristalle ergaben Steinsalzstruktur; irgendwelche neue Linien wurden nicht beobachtet.

Im System $MgO - Li_2TiO_3 - Li_2Fe_2O_4$ ist ein isomorpher Ersatz von Li^{+1} , Mg^{+2} , Fe^{+3} und Ti^{+4} möglich, ohne daß sich hierbei der Steinsalztypus des Gitters ändert. Der Ionenersatz vollzieht sich in diesem ternären System in folgender gekoppelter Weise:



Auf die geochemische Bedeutung der Ergebnisse dieser Untersuchung wird hingewiesen.

Die Molekularrefractionen der »Pseudomonoxyde« Li_2TiO_3 und $Li_2Fe_2O_4$ fügen sich gut in die der Erdalkalioxyde ein.

Es wird die technische Anwendungsmöglichkeit solcher isomorpher Substitutionen besonders auf dem Gebiet der Keramik und der feuerfesten Materialien besprochen.

Für die Herstellung der Röntgenaufnahmen bin ich Fräulein Stoya zu Dank verpflichtet, ebenso meinem Kollegen Herrn W. Hofmann (jetzt in Berlin-Charlottenburg) für freundliche Beratung im röntgenographischen Teil der Arbeit. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danke ich für die Überlassung von Clerici-Lösung.

Institut für Mineralogie und Petrographie der Universität Leipzig,
den 27. Juli 1935.

Eingegangen den 2. August 1935.

Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

A Note on the Cell Dimensions and Space Group of Calcium Tartrate.

By R. C. Evans, The Crystallographic Laboratory and the Department of Mineralogy and Petrology, Cambridge.

During the course of some investigations into the structures of certain tartrates it became of interest to discover whether the close relationship between the axial ratios of calcium tartrate $C_4H_4O_6Ca \cdot 4H_2O$ and Rochelle salt $C_4H_4O_6NaK \cdot 4H_2O$ had any counterpart in the cell dimensions. Both salts crystallise in the sphenoidal class D_2-222 of the orthorhombic system¹), and the axial ratios of the calcium salt are

$$a : b : c = 0.8449 : 1 : 0.8749,$$

while for Rochelle salt

$$a : b : 2c = 0.8317 : 1 : 0.8592.$$

The cell dimensions of Rochelle salt have been recorded by several authors, including Warren and Krutter²), who give

$$a = 11.85, b = 14.25, c = 6.21 \text{ \AA}.$$

The space group is $P2_12_12_1$. It is the purpose of this note to record the results of some measurements of the cell dimensions of calcium tartrate.

The salt was prepared by Dr. A. S. C. Lawrence by mixing hot solutions of tartaric acid and calcium chloride in equivalent proportions. Calcium tartrate is only very sparingly soluble in cold water and was thrown down on cooling as a crystalline precipitate from which a few good crystals of linear dimensions about 0.5 mm were selected. Most of the crystals were very simple in habit and showed only faces of the forms $\{110\}$, $\{101\}$ and $\{011\}$, thus closely resembling those described by Walchner³). Several calcium hydrogen tartrates are known, and Dr. Lawrence, by estimating both the water and calcium, very kindly confirmed that the crystals were of the salt required.

Oscillation photographs about the three crystallographic axes were taken using both copper and cobalt radiation, and also a Weissenberg photograph of the $[001]$ zone. The cell dimensions were found to be

$$a = 9.20 \pm 0.02 \text{ \AA}.$$

$$b = 10.54 \pm 0.02$$

$$c = 9.62 \pm 0.02,$$

whence the axial ratios are

$$a : b : c = 0.872 : 1 : 0.913.$$

1) Groth, Chem. Kryst. 3, pp. 340 and 332 respectively.

2) Warren and Krutter, Physic. Rev. 48 (1933) 500.

3) Walchner, Jahrbuch der Chemie und Physik II (1825) 133.

These may be compared with the crystallographic values already quoted, viz: —

$$a : b : c = 0.8449 : 1 : 0.8749.$$

The agreement is not very close, but on investigating the crystallographic measurements¹⁾ it is found that discrepancies of as much as 1° exist between the values of certain angles observed by different authors, and it must be concluded that the axial ratios are quoted with an accuracy quite unjustified by the measurements.

The molecular weight of calcium tartrate is 260.0 and the density was found to be 1.848, whence the number of molecules in the unit cell is

$$\frac{9.20 \cdot 10.54 \cdot 9.62 \cdot 1.848 \cdot 1.007}{1.662 \cdot 260.0} = 4.017 = 4.$$

No limitations were found on reflections of the general type, nor on reflections from planes of the types $hk0$, $h0l$ and $0kl$, but reflections of the types $h00$, $0k0$ and $00l$ were observed only when h , k and l were even. The space group is therefore $P2_12_12_1$, and the assignment of the salt to the spheroidal class of the orthorhombic system is confirmed.

A comparison of these results with the corresponding investigations on Rochelle salt reveals no structural relationship between the two substances.

1) Pasteur, Ann. Chim. Physique 3 (1848) 24, 449; Rammelsberg, Handbuch der Kristallographischen Chemie 1855, 314.

Received August 3rd, 1935.

Die Kristallstruktur von K -, Rb -, Cs - und Tl -Silicofluorid und von $LiMnO_4 \cdot 3H_2O$.

Von J. A. A. Ketelaar in Leiden.

Für didaktische Zwecke wurden von einigen Verbindungen des K_2PtCl_6 -Typus Pulveraufnahmen hergestellt. Obgleich sich vermuten ließ, daß die im Titel genannten Salze der Siliciumfluorwasserstoffsäure diesem Typus angehören würden, liegen in der Literatur keine Angaben über die Kristallstruktur dieser Verbindungen vor. Es seien die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchung hier kurz mitgeteilt.

Das NH_4 - und K -Salz wurden durch Neutralisieren einer H_2SiF_6 -Lösung mit den entsprechenden Hydroxyden, das Tl -Salz aus Karbonat und H_2SiF_6 erhalten. Die Rb - und Cs -Verbindungen wurden hergestellt aus den Nitraten mit überschüssiger H_2SiF_6 -Lösung, wobei sich die ziemlich schwer löslichen Silicofluoride abschieden.

Die Struktur von K_2 -, Rb_2 -, Cs_2 - und Tl_2SiF_6 ist tatsächlich isomorph mit derjenigen von $(NH_4)_2SiF_6$ ¹⁾ und gehört also dem K_2PtCl_6 - oder H 61-Typus an. Die Elementarabstände, Molvolumina, Dichten und Parameterwerte sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

1) Bozorth, R. M., J. Amer. chem. Soc. 44 (1922) 1066.

Tabelle I.

Substanz	a_W	MV	$d_{r\delta}$	$d_{lit.}$	Parameter
$(NH_4)_2SiF_6$	$8,337 \pm 0,007 \text{ \AA}^1)$	87,8	2,028	1,998 ²⁾	$0,205 \pm 0,005^3)$
K_2SiF_6	$8,168 \pm 0,007 \text{ \AA}$	82,6	2,668	2,665 ³⁾	$0,215 \pm 0,01$
Rb_2SiF_6	$8,446 \pm 0,007 \text{ \AA}$	94,3	3,430	3,332 ³⁾	$0,20 \pm 0,01$
Cs_2SiF_6	$8,867 \pm 0,007 \text{ \AA}$	105,6	3,859	3,372 ³⁾	$0,19 \pm 0,01$
Tl_2SiF_6	$8,563 \pm 0,007 \text{ \AA}$	95,1	5,790	—	$0,20 \pm 0,01_5$

Ausgenommen bei der Cs -Verbindung stimmen die röntgenographisch und pyknometrisch bestimmten Dichten gut miteinander überein. Aus dem neuen Wert (105,6) des Molvolumens von Cs_2SiF_6 läßt sich nach Biltz⁴⁾ durch Abzug von 2% das Nullpunktvolumen zu 103,5 berechnen. Diese Zahl stimmt sehr gut überein mit dem von Biltz⁵⁾ berechneten Wert 103, während früher aus der pyknometrischen Dichte für MV_0 der abweichende Wert von 118,5 erhalten wurde.

Für den Abstand $Si-F$ wird in den fünf Salzen innerhalb der Fehlergrenzen der gleiche Wert von 1,71 Å gefunden.

Die Angabe in der Literatur⁶⁾, nach welcher sich das Thallosilicofluorid mit zwei Molekülen Kristallwasser aus der Lösung abscheiden soll, konnte nicht bestätigt werden. Verdunstung der Lösung bei Zimmertemperatur lieferte würfelförmige Kristalle des wasserfreien Tl_2SiF_6 .

Anläßlich einer Untersuchung der Struktur von $LiClO_4 \cdot 3 H_2O$, welche inzwischen von anderer Seite schon veröffentlicht wurde⁷⁾, war auch das (mit dieser Verbindung isomorphe) $LiMnO_4 \cdot 3 H_2O$ untersucht worden. Es seien hier die erhaltenen Daten mitgeteilt:

Hexagonaler Elementarkörper: $a = 7,78 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $c = 5,39 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $c/a = 0,693$, $MV = 85,6$, $d_{r\delta} = 2,40$.

Die Parameterwerte des Permanganats dürften sich nur unwesentlich von denen des fast genau gleichräumigen Perchlorats unterscheiden. Für Einzelheiten dieser auch mit $LiJ \cdot 3 H_2O$ isomorphen Struktur sei auf die zitierte Arbeit von C. D. West verwiesen.

1) Neubestimmung.

2) Bozorth, loc. cit.

3) Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen.

4) Biltz, W., Raumchemie der festen Stoffe. Leipzig 1934.

5) Loc. cit. Tabelle 56 b S. 337.

6) Kuhlmann, F., C. R. Acad. Sci. Paris 58 (1864) 1037.

7) West, C. D., Z. Kristallogr. 88 (1934) 198.

Leiden, Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität,
August 1935.

Eingegangen den 12. August 1935.

Bücherbesprechungen.

A. Eucken und K. L. Wolf, **Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik**, Band 6, Abschnitt 1B: O. Fuchs und K. L. Wolf, **Dielektrische Polarisation**, Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft 1935. 460 und 36 S. Preis geh. RM. 27.—.

Die dielektrische Polarisierung, die insbesondere auf Grund von Debyes Artikel im Handb. d. Radiologie sowie von seinem wichtigen Buch »Polare Molekeln« ein viel gepflegtes Arbeitsgebiet der physikalischen Chemiker geworden ist, wird auf Grund molekularer theoretischer Interpretation besprochen. Meist handelt es sich um die Bestimmung der natürlichen Dipolmomente isolierter Moleküle; nur in einem letzten Abschnitt von etwa 20 Seiten werden die Verhältnisse in Kristallen besprochen, in denen die Bildung des elektrischen Moments mit Deformation (Elektrostriktion) und event. Temperaturänderung (Umkehreffekt der Pyroelektrizität) verknüpft ist.

Wertvoll sind insbesondere die tabellarischen Zusammenstellungen der Meßergebnisse, unter denen das 26 Seiten starke Verzeichnis aller bisher gemessenen Dipolmomente von Molekülen hervorgehoben sei. — Bei der großen Bedeutung, die die Dipolmomente für den Aufbau der Kristalle besitzen, wird dies Werk den Lesern dieser Zs. ein wertvolles Hilfsmittel sein. Ew.

A. Eucken und K. L. Wolf, **Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik**, Bd 6, Abschnitt 1A: J. Hengstenberg und Karl Wolf, **Elektronenstrahlen und ihre Wechselwirkung mit Materie**, Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1935. 236 S. Preis geh. RM. 24.—.

Von diesem Band ist die eine Hälfte den allgemeinen Theorien und Methoden der Erzeugung und Benutzung der Elektronenstrahlen, die andere der Besprechung spezieller Ergebnisse gewidmet. Von besonderem Wert ist die eingehende Darstellung der Interferenzerscheinungen schneller und langsamer Elektronen in Kristallen, ihre Ähnlichkeit mit den entsprechenden Anordnungen für Röntgenstrahlen und ihre durch die viel stärkere Wechselwirkung zwischen Elektronenstrahlen und Atomen und daher auch zwischen Primär- und Sekundärstrahlen bedingten Unterschiede gegen Röntgeninterferenzen. Der Brechungsindex (»inneres Potential«) und die Absorption, die dort als Korrekturen berücksichtigt werden dürfen, spielen hier, zumal bei langsamen Elektronen, eine bestimmende Rolle. Nach wie vor bleibt die Ermittlung des wahren inneren Potentials im Kristall eine Aufgabe, zu deren befriedigender Lösung Theorie und Experiment noch weiter auszubilden sind.

An Anwendungen der Elektroneninterferenzen seien die Untersuchung der Oberflächenbeschaffenheit und ihrer Änderung durch Bearbeitung, die Struktur- und Texturermittlung für dünne Folien, Teilchengrößenbestimmungen und das Studium zeitlich veränderlicher Vorgänge im Kristall, wie z. B. Mischkristallbildung durch Diffusion genannt.

Über die bisherigen Arbeiten auf dem Gesamtgebiet (einschließlich Streuung an Atomen und Molekülen (Atomformfaktoren), Geschwindigkeitsverlust der Kathodenstrahlen beim Durchgang durch Materie usw.) wird von den beiden sachkundigen Verfassern aufs gewissenhafteste und übersichtlichste berichtet. Ew.

Kolloid-Gesellschaft. X. Verhandlungsbericht (10. Hauptversammlung in Hannover, September 1934). **Röntgenoskopie und Elektronoskopie von dispersen Systemen, Fäden, Filmen und Grenzschichten**, Sonderheft der Kolloid-Zeitschr., Bd. 69, Heft 3, herausgeg. von Wo. Ostwald. Verlag Th. Steinkopff, Dresden 1935. 137 S. Preis geh. RM. 9.—.

Die Vorträge der Tagung geben einen Überblick über den Stand der Anwendung der Interferenzmethoden zur Erforschung der Natur der im Titel genannten Stoffgruppen. Besonders hervorgehoben seien Astburys Bericht über Proteine und Schiebolds einführender Bericht mit schöner anschaulicher Diskussion der Unterschiede in den Interferenzerscheinungen für Röntgen- und für Elektronenstrahlen sowie in großen und kleinen Kristallen, ferner der Bezifferungsmethoden. Ew.

Th. Wulf, **Die Bausteine der Körperwelt**. (Eine Einführung in die Atomphysik.) »Verständliche Wissenschaft« Bd. 25. Berlin, Julius Springer, 1935. 186 S. Preis geb. RM. 4.80.

Eine angenehm lesbare Darstellung für gebildete Laien der Grundtatsachen vom Aufbau der Materie aus Elementarteilchen — Atome, Protonen, \pm Elektronen, Neutronen — und der elementaren Quantenregeln. Keine tiefergehenden Ziele. Ew.

Ralph W. G. Wyckoff, **The Structure of Crystals**. (Supplement for 1930—1934 to the Second Edition.) American Chemical Society Monograph Series. New York, Reinhold Publishing Corporation 1935. 240 S. Preis geb. \$ 6.00.

Das Wyckoffsche Buch hat sich in der ersten wie in der zweiten Auflage unter allen anderen Darstellungen des gleichen Gebietes durch seine kritische Strenge ausgezeichnet, die gleicherweise die Zuverlässigkeit der Methodik der Strukturbestimmung betraf, wie die ihrer Ergebnisse. Das Buch enthält als einziges modernes Lehrbuch zugleich eine volle Übersicht über die bekannten Strukturen — deren Einarbeitung in ein Lehrbuch von Jahr zu Jahr schwieriger wird.

Der vorliegende Band, ein Ergänzungsband zu der 1930 erschienenen zweiten Auflage, enthält eine Fortführung des dortigen Strukturverzeichnisses für die Arbeiten der Jahre 1930—34. In der Anordnung der Substanzen und dem Stil der Darstellung sowie der Bibliographie schließt er sich völlig an den Hauptband an. — Man entnimmt der 60 Seiten umfassenden Titelsammlung der Arbeiten (freilich nicht ausschließlich von Strukturbestimmungen, sondern auch mancher auf die Methodik bezüglichen Arbeiten), daß in den Jahren 1930—33 je 458, 509, 503, 546 Abhandlungen erschienen sind. Damit scheint — wie dem Beobachter auch vor dieser Liste wahr-

scheinlich war — der allzu schnelle Anstieg in der Zahl der jährlichen Arbeiten gebrochen zu sein.

Die Anordnung der Substanzen geschieht nach Formeltypen: Elemente, RX , RX_2 , R_2X_3 , (RX_3) , R_mX_n , $R_x(MX_2)_4$, $R_x(MX_3)_4$, $R_x(MX_4)_4$, $R_x(MX_6)_4$, (Hydrate, Ammoniate und Restbestände), Silikate; Organische Verbindungen. Dies ist bisher die einzige praktische Möglichkeit der Einteilung — obwohl sie der Bedeutung der Koordination in der Kristallchemie nicht entspricht. Auf Grund der Koordination allein läßt sich aber in Anbetracht der vielen Zwischenformen keine genügend straffe Einteilung gewinnen.

Von den einzelnen Stoffen werden in Tabellenform das System, der Strukturtyp, die Zellmaße sowie die Literaturzitate angegeben. Den eigentlichen Text der Kapitel bilden kurze Bemerkungen zu den Bestimmungen, die bei neuen Typen die Koordinatenangaben und Figuren enthalten und sonst in lapidarer Kürze die Auffassung des Verf. über den Grad der Sicherheit oder Vollständigkeit der Bestimmung erkennen lassen. Durch diese Tendenz ist der Stil des Textes bestimmt:

“The molybdenum atom of the single MoC molecule in the unit is at the origin (000); the carbon atom is thought to be at $\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2}$.”

“A Fourier analysis has been made of the basal reflections from an unspecified type of SiC .” (Sperrungen vom Referenten.)

Nach Fr. Th. Vischers berühmtem Spruch versteht sich das Moralische von selbst und das Einverständnis des Verfassers mit einer Struktur bleibt meist unausgedrückt. Vergißt man dies, so könnte die in den Bemerkungen vorgetragene Skepsis leicht säuerlich scheinen. So aber wird man in der vorsichtig angedeuteten Kritik einen Fingerzeig dafür sehen, an welchen Stellen entweder der rein interferenzmäßige Beweis einer Struktur oder sonstwie die Eindeutigkeit der Strukturbestimmung Lücken enthält, deren Beseitigung im Interesse einer Sammlung eindeutigen wohlbegründeten Materials zu wünschen ist. — Die bei Wyckoff sehr ausgesprochene puristische Tendenz hat sich seit der ersten Auflage seines Buches der zunehmenden Erfahrung insofern angepaßt, als jetzt die Atom- und Ionenradien und die Packungsdichte der Strukturen von ihm viel verwandte Hilfsmittel zur Beurteilung eines Strukturvorschlags sind und somit das Prinzip der rein röntgenmäßigen Entscheidung durchbrochen ist. Einer gesunden Entwicklung der Allgemeinkenntnisse über den Kristallbau wird es entsprechen, wenn in der 3. Auflage die inzwischen noch weitgehend gesicherten Erfahrungen über die Koordinationsweise, die elektrostatische Absättigung, sowie über den Zusammenhang der Struktur mit optischen und magnetischen Eigenschaften als weitere legitime »Zusatzhypthesen« zur Interferenzmethode gleichberechtigt zugelassen werden.

Ein Wort noch über das Verhältnis des Wyckoffschen Buches zum Strukturbericht dieser Zeitschrift, dessen Bd. II und III in Vorbereitung sind. Beide Werke ergänzen sich nicht allein durch die gegenseitige Kontrolle, die sie dank ihrer unabhängigen Bearbeitung bieten. Wyckoffs Sammlung hat neben der stärker kritisch wertenden Tendenz die Vorteile der Kürze an Umfang und an zeitlichem Nachhinken für sich. Der Strukturbericht Bd. II, der die Arbeiten von 1928 bis 1932 umfassen wird, wird bis gegen Ende 1935 nur zur Hälfte (Anorganische Stoffe) erschienen sein und

hiermit allein das Wyckoffsche Buch an Umfang um gut die Hälfte übertreffen. Eigentliche Referate der einzelnen Arbeiten werden bei Wyckoff außer in Form der besprochenen Bemerkungen zu den Tabellen nicht gebracht. Der Stil der Darstellung der gefundenen Strukturtypen ist bei Wyckoff und im Strukturbericht stark verschieden: bei Wyckoff außer den Koordinatenangaben der Basis meist nur je eine Projektions- und Atompackungszeichnung; im Strukturbericht meist perspektivische Zeichnungen der Zelle mit Betonung der Atomverbindungen, ferner ausführliche weitere »Typenbeschreibungen«. Es ist sicher kein Zufall, sondern eine gewisse innere Notwendigkeit, daß Sammlungen beider Art nebeneinander entstehen.

Die Zuverlässigkeit und Gründlichkeit der Wyckoffschen Arbeit braucht den Lesern dieser Zeitschrift nicht erst empfehlend gerühmt zu werden. Jeder an Zusammenstellungen über Strukturen Interessierte wird Wyckoff für die Mühe und Energie danken, mit der er seine Struktursammlung durchgeführt hat.

Ew.

Ergebnisse der Strukturbestimmung komplexer Sulfide¹⁾.

Von Wilhelm Hofmann in Berlin-Charlottenburg.

I. Die Struktur von Zinnsulfür SnS und Teallit $PbSnS_2$.

Die Struktur von Teallit, eines seltenen bolivianischen Minerals, schien dem Verfasser von Wichtigkeit, da die Umgebung der Blei- mit Schwefelatomen, die man bisher nur in Bleiglanz kennt (4), Schlüsse auf den Aufbau der kristallisierten Bleiarsen-, Bleiantimonsulfide und anderer komplexer Bleisulfide erwarten ließ. Die Kristallchemie der Sulfosalze wurde vom Verfasser seit einigen Jahren mit Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft bearbeitet. Die Ergebnisse dieser Arbeiten und der von anderen Autoren durchgeführten Strukturbestimmungen haben einige allgemeine Vorstellungen über den Aufbau der Sulfosalze gezeitigt, die zum Teil in vorläufiger Form (9) mitgeteilt wurden. Die Betrachtungen werden im zweiten Teil der Arbeit ausführlicher dargestellt werden, da Verfasser zur Zeit an der Weiterführung der Untersuchungen verhindert ist und diese zu einem vorläufigen Abschluß bringen möchte.

Die unabhängig von den Arbeiten an Teallit begonnene Strukturbestimmung von Zinnsulfür führte zu dem überraschenden Ergebnis, daß beide Substanzen prinzipiell die gleiche Struktur besitzen. Sie entspricht einem neuen Strukturtyp für die Verbindungen AB und ist vermutlich in weiteren Verbindungen dieses Formeltyps, die noch nicht strukturell bearbeitet wurden, verwirklicht.

Material und Untersuchungsmethode.

Teallit ist ein ausgesprochen blättriges Mineral und biegsam wie Papier. Aus sorgfältig zerkleinertem Material konnten wenige, kaum deformierte Spaltstücke ausgesucht werden, die für Laue-, Schichtlinien- und Weißenberg-Aufnahmen geeignet waren. Eines von diesen besaß außer der Spaltfläche einige schmale, seitliche Begrenzungsflächen. An ein anderes, dickeres Spaltstück konnten solche Flächen angeschliffen und für Schwenkaufnahmen nach der Methode von E. Schiebold (13) verwendet werden. Das Material stammt von Cargaicollo (Bolivien) und entspricht nach der Analyse von Krüll (bei Fr. Ahlfeld und H. Moritz (1)) der Formel $PbSnS_2$.

Zinnsulfür findet sich in der Natur als sehr seltenes Mineral und führt als solches nach einem Vorschlag von P. Ramdohr (12) den Namen Herzenbergit. Es wurde vor wenigen Jahren von R. Herzenberg (8) aufgefunden. Die Identität

1) Habilitationsschrift der Technischen Hochschule Berlin.

mit künstlich hergestelltem SnS stellte Ramdohr (loc. cit.) mittels der Debye-Scherrer-Methode fest. Für vorliegende Untersuchungen wurde nur synthetisch hergestelltes Material verwendet, das nach zwei verschiedenen Methoden gewonnen wurde.

Gefälltes und bei 100° getrocknetes Zinnsulfür wird nach dem Verfahren von R. Schneider (14) in geschmolzenes Zinnchlorür so lange eingetragen, als es sich darin mit rotbrauner Farbe löst. Nach dem Erkalten löst man aus der Masse Zinnchlorür mit verdünnter Salzsäure heraus. Von dem Rückstand werden die feinen Bestandteile durch Schlämmen abgetrennt. Es bleibt ein schwarzes, graphitartiges Pulver zurück. Dieses besteht nach dem Ergebnis einer Mikroverbrennung zu 97,5% aus SnS , unter der Voraussetzung, daß als Fremdsubstanz Schwefel beigemengt ist. Die Teilchen sind blättchenförmig kristallisiert, wie man unter dem Mikroskop feststellen kann, und zeigen zum Teil seitliche kristallographische Begrenzungsflächen, die rhombischer Symmetrie entsprechen. Das häufige Auftreten eines Winkels von ungefähr 47° , entsprechend $\{110\} : \{040\}$, deutet auf tetragonale Pseudosymmetrie hin, die durch die Strukturbestimmung bestätigt wurde.

Größere Kristalle wurden im Bombenrohr bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff unter hohem Druck auf Zinnchlorür in salzsaurer Lösung gewonnen. Nach diesem Verfahren hat zum erstenmal E. Weinschenk (16) kristallisierte Schwermetallsulfide dargestellt. Schwefelwasserstoff wird durch Zersetzung von Rhodanammonium bei hohen Temperaturen erzeugt, entsprechend der summarischen Gleichung: $(\text{NH}_4)\text{CNS} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$. Das Bombenrohr wurde zu etwa der Hälfte mit einer verdünnten Lösung von Zinnsalz und Rhodanammonium in Salzsäure gefüllt und zwecks Vermeidung der Oxydation sofort zugeschmolzen. Die Menge Rhodanammonium wurde doppelt so groß gewählt, als zur Fällung von Zinnchlorür als Sulfür notwendig war. Die Salzsäurekonzentration war so, daß die Lösung nach Neutralisation des bei der Reaktion entstehenden Ammoniaks noch sauer war. Das Bombenrohr wurde langsam auf 235° angeheizt, mittels Thermoregulators von Heraeus 4–6 Stunden bei dieser Temperatur gehalten und nach dem Erkalten sorgfältig geöffnet. Es hatten sich neben einer reichlichen Menge Schwefel blättchenförmige Kristalle abgeschieden, deren Pulverdiagramm Identität mit dem nach der ersten Methode hergestellten SnS ergab. Die Kristalle waren äußerst dünn und biegsam und größtenteils Zwillinge, wie im Erzmikroskop festgestellt wurde¹⁾. Drei ausgesuchte Kriställchen von weniger als 1 mm Größe waren undeformiert und unverzwilligt und hervorragend geeignet für Laue-, Schichtlinien- und Weißenberg-Aufnahmen.

Es sei hier erwähnt, daß Kristalle von SnS auch als zufälliges Hüttenprodukt gefunden wurden. Dies zeigt die Analyse von W. P. Headen (7) an Kristallen eines alten Zinnofens in Cornwall. Die Kristalle von diesem Fundpunkt wurden auch goniometrisch vermessen. Sie besitzen nach S. Stevanović (15) rhombische Symmetrie und ein Achsenverhältnis, das mit dem röntgenographisch gefundenen gut übereinstimmt (s. unten). Hierdurch wird die einwandfreie Beschaffenheit des zur Röntgenuntersuchung verwendeten Materiales bekräftigt.

1) Die Ergebnisse der erzmikroskopischen Untersuchung werden von Herrn Prof. Dr. P. Ramdohr anschließend mitgeteilt werden.

Kristallographische Konstanten.

Laue-Aufnahmen senkrecht zur Blättchenebene, die der Ebene (001) entsprechen soll, zeigten bei Teallit und Zinnsulfür das Vorhandensein rhombischer Symmetrie an. Da die Präparate sich bei optischer Untersuchung im auffallenden Licht als einheitlich erwiesen, kommt eine scheinbare Erhöhung der Symmetrie durch Verzwillingung nicht in Frage. Zugehörigkeit zum rhombischen Kristallsystem wurde für Zinnsulfür (15) und Teallit¹⁾ auch durch goniometrische Messungen gefunden.

Die Elementarzelle von Teallit und Zinnsulfür konnte durch Schichtlinienaufnahmen nach Polanyi-Schiebold vorläufig festgelegt werden, indem die Kristalle um die verschiedenen rhombischen Achsen gedreht und die Abstände der Schichtlinien vermessen wurden. Lediglich die *c*-Achse von *SnS*, die senkrecht zur Blättchenebene verläuft, konnte auf diesem Wege nicht gewonnen werden, da die Kristallblättchen zu dünn waren, um von den Seitenflächen sichtbare Reflexe zu geben. Die betreffende Periode wurde durch Vermessung der Basisreflexe auf den anderen Schichtlinienaufnahmen gewonnen und durch Indizierung einer großen Zahl weiterer Röntgendiagramme kontrolliert.

Genauere Werte wurden für die *a*- und *b*-Achse von Teallit aus Schwenkaufnahmen der Flächen (100) und (010) mit Kalkspat nach der Methode von E. Schiebold (13), für die *c*-Achse von Zinnsulfür und Teallit aus Debye-Scherrer-Aufnahmen gepulverter und mit Silber gemischter Substanz gewonnen. Die Werte für die *a*- und *b*-Achse von Zinnsulfür wurden durch Vermessung einer größeren Zahl allgemeiner Reflexe auf den Schichtlinienaufnahmen verbessert. Es ergaben sich so die in Tabelle I angeführten Gitterkonstanten:

Tabelle I. Gitterkonstanten von Zinnsulfür und Teallit
(Carguaicollo).

	$a_0 \pm 0,02$	$b_0 \pm 0,02$	$c_0 \pm 0,02$
<i>SnS</i>	3,98 Å	4,33 Å	11,18 Å
<i>PbSnS₂</i>	4,04	4,28	11,33
<i>PbS</i> (4) $T_{[110]} = 4,19$		$T_{[1\bar{1}0]} = 4,19$	$2 c_0 = 11,86$

Das röntgenographisch bestimmte Achsenverhältnis ist:

für Teallit: 0,944 : 1 : 2,647,

für Zinnsulfür: 0,919 : 1 : 2,582.

Letzteres stimmt mit dem kristallographischen Achsenverhältnis: 0,918 : 1 : 2,575 (nach entsprechender Vertauschung der Achsen), das von Ste-

1) Nach brieflicher Mitteilung von Herrn Dr. Fr. Ahlfeld.

vanović (15) an dem Material eines alten Zinnofens gewonnen wurde, befriedigend überein.

Die Struktur von Teallit ist, wenn man vom Unterschied der *Sn*- und *Pb*-Atome absieht, prinzipiell die gleiche wie die von Zinnsulfür. Dies ersieht man bei einem Blick auf die Pulverdiagramme, ferner bei Betrachtung der Gitterkonstanten und findet es später bei der Diskussion der Intensitäten der Röntgenreflexe bestätigt. Der Zellinhalt von Teallit ist gegenüber dem von Zinnsulfür etwas erweitert, wie man auf Grund der Goldschmidtschen Atomradien (5,6) für Zinn und Blei erwartet.

Die Zahl der Moleküle $PbSnS_2$ in der Elementarzelle berechnet sich für Teallit auf Grund der oben gegebenen Gitterkonstanten mit Molekulargewicht = 390,04, Dichte = 6,36 (3), Loschmidtsche Zahl = $6,06 \cdot 10^{23}$ zu $1,94 \sim 2$. Die Dichtebestimmung von Zinnsulfür konnte wegen der Feinheit des nach der ersten Methode hergestellten Materials und der geringen Ausbeute beim zweiten Verfahren zunächst nicht durchgeführt werden. Die Zahl der Moleküle pro Elementarzelle ergibt sich hier aus der Isomorphiebeziehung zu Teallit = 4, woraus man umgekehrt die Dichte zu 5,16₅ berechnen kann.

Nach Abschluß der Arbeit wurde dem Verfasser von Herrn Prof. Dr. Ramdohr in freundlicher Weise Zinnsulfür zur Verfügung gestellt, das im Jahre 1906 von O. Weigel aus dem Schmelzfluß kristallisiert erhalten worden war. Die Dichtebestimmung lieferte bei 25° den Wert 5,02. Dieser Wert ist als nicht sehr genau anzusehen, da keine Analysen vorlagen und bei der Rissigkeit des Materials eine vollständige Entfernung der Luftblasen trotz stundenlanger Behandlung kaum gelungen ist.

Strukturdiskussion.

Die Statistik der Interferenzen von Zinnsulfür und Teallit zeigte folgende Gesetzmäßigkeiten:

1. (*h*0*l*) ausgelöscht, wenn *l* ungerade.
2. (*h**k*0) ausgelöscht, wenn *h* + *k* ungerade.
- 3a. Reflexe (*hkl*), (*h* + 2 · *k* · *l*) usw. besitzen bis auf die Verschiedenheit der Winkel-faktoren gleiche Intensität.
- 3b. Reflexe (*h*00) treten nur in geraden Ordnungen auf und besitzen normalen Intensitätsabfall.
4. Die Basis reflektiert nur in vierter, achter usw. Ordnung.

Aus diesen Gesetzmäßigkeiten folgt, auch wenn es sich zunächst nicht um strenge Auslöschungen handelt, ohne jede Rechnung eine Anordnung der Metallatome, die der Raumgruppe V_h^{16} (siehe z. B. P. Niggli [11]) entspricht, wobei

- $(100)_4, (100)_4$ Spiegelebenen,
 $(010)_4, (010)_4$ Gleitspiegelebenen mit der Gleitkomponente $c/2$,
 $(001)_4, (001)_4$ Gleitspiegelebenen mit der Gleitkomponente $a/2 + b/2$.

Die beiden ersten obigen Auslöschungsgesetze sind für V_h^{16} in dieser Aufstellung charakteristisch. Die Metallatome besetzen die vierzählige Lage in den Spiegelebenen, was aus der dritten erwähnten Gesetzmäßigkeit hervorgeht. Hierbei ist für Teallit zwischen *Pb*- und *Sn*-Atomen zunächst kein Unterschied gemacht.

Die Gesetzmäßigkeiten 1—3 gelten auch bei Berücksichtigung der schwachen Reflexe, auf die die leichten Schwefelatome, namentlich bei Zinnsulfür, von Einfluß sind. Hieraus ist zu schließen, daß auch die Schwefelatome bei *SnS* der Raumgruppe V_h^{16} entsprechend angeordnet sind und die erwähnte vierzählige Lage in den Spiegelebenen einnehmen. Bei Durchführung der vollständigen Intensitätsberechnungen auf Grund von V_h^{16} ergab sich in der Tat eine Struktur, die in bester Übereinstimmung mit den Röntgenintensitäten und den Erfahrungen über den Bau derartiger Strukturen steht, so daß die Zugehörigkeit von Zinnsulfür zu der angegebenen Raumgruppe und damit zur rhombisch holodrischen Kristallklasse als sicher anzusehen ist.

Die Struktur von Zinnsulfür wird demnach prinzipiell folgendermaßen beschrieben:

$$\begin{aligned}
 4 \text{ Sn: } & \frac{1}{4}, v, w; \frac{3}{4}, \bar{v}, \bar{w}; \frac{1}{4}, \bar{v} + \frac{1}{2}, w + \frac{1}{2}; \frac{3}{4}, v + \frac{1}{2}, \bar{w} + \frac{1}{2}. \\
 4 \text{ S: } & \frac{1}{4} \text{ oder } \frac{3}{4}, v', w'; \text{ usw.}
 \end{aligned}$$

Auf Grund der Symmetrieverhältnisse gilt für w und w' die Einschränkung: $0 \leq w(w') \leq \frac{1}{4}$. Durch geeignete Wahl eines Symmetrie-zentrums als Koordinatenursprung wird ferner erreicht, daß die a -Koordinate von $\text{Sn} = \frac{1}{4}$ ist, wie oben angenommen, und daß die weitere Einschränkung gilt: $0 \leq v \leq \frac{1}{4}$. Dagegen kann v' alle Werte zwischen 0 und 1 durchlaufen, die a -Koordinate von S kann $\frac{1}{4}$ oder $\frac{3}{4}$ sein.

Parameterbestimmung für *SnS*.

Die Bestimmung der vier Parameter wurde ohne jegliche Voraussetzungen bezüglich der Atomabstände oder Koordination durchgeführt. Wie üblich, verwendet man hierbei statt der relativen Koordinaten v, w usw. die relativen Koordinaten in Winkelmaß $\eta = 2\pi v, \zeta = 2\pi w$, usw. Da die groben Intensitätsunterschiede vorwiegend von den Parametern der Metallatome abhängen, konnten diese unabhängig von den Koordinaten der Schwefelatome festgelegt werden. Zur Kontrolle wurden gleichzeitig die Diagramme von Teallit herbeigezogen, da das Streuvermögen der Metallatome hier noch mehr über das der Schwefelatome überwiegt. Es zeigte sich, daß die Anordnung der *Sn*- und *Pb*-Atome, die zunächst als gleich betrachtet werden, in Teallit mit der der *Sn*-Atome in Zinnsulfür weitgehend über-

einstimmt. Die Parameter der *Sn*-Atome wurden durch Berücksichtigung möglichst vieler Reflexe und hoher Ordnungen sorgfältig festgelegt. Die bei der Intensitätsberechnung, vor allem der schwachen Reflexe, noch bleibenden Unstimmigkeiten rührten von der Vernachlässigung der Schwefelatome her. Sie dienten dazu, deren Koordinaten zu berechnen.

a) Bestimmung der Parameter der *Sn*-Atome.

b-Parameter. Zur Bestimmung des b-Parameters der *Sn*-Atome eignen sich vor allem die Flächen (*h**k*0), da in deren Strukturamplitude der unbekannte Parameter als einzige Variable eingeht. Doch können auch Flächen (*h**k**l*) mit niedrigen Werten *l* verwendet werden. Ihre Strukturamplitude enthält als weitere Variable den c-Parameter der *Sn*-Atome. Dieser kann, wenn der Index *l* eine niedrige Zahl ist, also keine große Genauigkeit für den c-Parameter erforderlich ist, gleich $\frac{1}{2}$ gesetzt werden, was aus der oben angeführten Gesetzmäßigkeit 4 ohne Rechnung hervorgeht. Aus einer großen Zahl von Reflexen folgte so übereinstimmend, daß η in der Nähe von 45° liegt. Wenn η genau 45° wäre, müßte der schwache Reflex (020) nur von den Schwefelatomen herrühren. Er würde dann, auch wenn alle Schwefelatome zusammenwirken, immer noch zu klein berechnet werden. Hieraus folgt, daß η nicht genau 45° sein kann. Als bester Wert ergab sich $\eta = 41,5^\circ \pm 1,8$.

c-Parameter. Aus dem alleinigen Auftreten der Basisreflexe in 4., 8., 12. Ordnung folgt $\zeta \sim 45^\circ$. Wäre ζ genau 45° , dann müßten die von den Metallatomen herrührenden Amplituden für (102), (106) usw. sich addieren, für (104), (108) usw. sich auslöschen. An den tatsächlich beobachteten Intensitäten der Flächen (10*l*):

m.s.	s.	m.	s.	m.s.—s.	s.	s.—s.s.	s.s.
102	104	106	108	1 · 0 · 10	1 · 0 · 12	1 · 0 · 14	1 · 0 · 16

sieht man, daß der erforderliche zickzackförmige Verlauf bei niederen Werten *l* gut erfüllt ist, aber bei den höheren Ordnungen, die parameterempfindlicher sind, verwischt wird. Hieraus ergibt sich, daß ζ nicht genau 45° sein kann. Daß $\zeta < 45^\circ$ sein muß, folgt aus den Reflexen (011), (013) (0 · 1 · 11), (0 · 1 · 13), die für $\zeta = 45^\circ$ einen allmählichen Abfall der Intensität zeigen sollten. Wenn $\zeta < 45^\circ$, werden (011), (015) usw. stärker, (013), (017) usw. schwächer berechnet, wie es vor allem bei den hohen Ordnungen beobachtet wird. Die beste Übereinstimmung wurde erzielt für $\zeta = 42,5^\circ \pm 1,8$.

b) Bestimmung der Parameter der *S*-Atome.

a-Koordinate. Zunächst war es notwendig, zu entscheiden, ob die a-Koordinate der *S*-Atome $\frac{1}{2}$ oder $\frac{3}{4}$ beträgt. Hierzu diente der Reflex (102), der aus dem Metallgitter allein zu stark berechnet wird. Übereinstimmung ist nur zu erzielen, wenn die a-Koordinate $\frac{3}{4}$ beträgt, da der c-Parameter aus Symmetriegründen zwischen 0 und $\frac{1}{2}$ (bzw. 0° und 90°) liegen muß (siehe oben).

c-Parameter. Die Berechnung der Reflexe (10*l*) aus dem Gitter der Metallatome allein führt noch zu starken Differenzen mit der Beobachtung, die durch geeignete Wahl des c-Parameters der Schwefelatome zum Verschwinden gebracht werden müssen. Vor allem werden (104), (108), (1 · 0 · 12) zu schwach berechnet. Hieraus ist zu schließen, daß ζ' zwischen 45° und 67° liegen muß. Eine weitere, starke Einengung ergab sich nach ungefährem Kenntnis von η' aus dem Verhältnis der Intensitäten (1 · 1 · 11) : (1 · 1 · 12) und (019) : (0 · 1 · 10), das bei Berechnung

auf Grund der Metallatome nicht richtig wiedergegeben wird. Die beste Übereinstimmung wurde erzielt mit dem Wert $\zeta' = 54^\circ \pm 1,8$.

b-Parameter. Die Reflexe (110) und (111) sind ungefähr gleich stark, womit die Berechnung der Intensitäten auf Grund der Lage der Metallatome nicht in Einklang steht. Übereinstimmung wird erzielt, wenn η' ungefähr 180° . Mit diesem Wert wird auch die Intensität von (020) richtig wiedergegeben. Bei vielen Reflexen, vor allem solchen höherer Ordnung, bleiben noch kleine Unstimmigkeiten, die verschwinden, wenn $\eta' > 180^\circ$. Die beste Übereinstimmung wurde erzielt für $\eta' = 188^\circ \pm 5,4$.

Als definitives Ergebnis der Strukturbestimmung ergab sich somit folgende Darstellung des Raumgitters:

Tabelle II. Koordinaten der Atome in der Elementarzelle von Zinnsulfür.

	ξ	η	ζ	x/a	v	w	x	y	z
4 Sn	90°	$41,5^\circ \pm 1,8$	$42,5^\circ \pm 1,8$	$\frac{1}{4}$	0,115	0,118	1,00 Å	0,50 Å	1,32 Å
4 S	270°	$188^\circ \pm 5,4$	$54^\circ \pm 1,8$	$\frac{3}{4}$	0,522	0,150	2,99	2,26	1,68

Das Ergebnis der Berechnung relativer Intensitäten von rund 90 Reflexen, die mit *Mo*-Strahlung erhalten worden waren, findet sich in den Tabellen III und IV. Es wurde nach der Formel für die Bademethode (2):

$$J \sim S^2 \cdot (1 + \cos^2 2\alpha)/2 \sin 2\alpha$$

gerechnet, da die blättchenförmigen Kristalle sehr dünn waren und schon von *Cu*-Strahlung, geschweige denn *Mo*-Strahlung, vollständig durchdrungen wurden. Immerhin trifft die gemachte Voraussetzung nicht streng zu und die Abweichungen hiervon betreffen nicht alle Reflexe in gleichem Maße. Es können dadurch und durch die übliche Vernachlässigung der Temperaturbewegung, Extinktion usw. kleinere Unstimmigkeiten auftreten. Bei Berücksichtigung dieses Umstandes kann die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung als sehr befriedigend bezeichnet werden, so daß an der Richtigkeit und Eindeutigkeit der Strukturbestimmung nicht gezweifelt werden kann.

Tabelle III. Zinnsulfür, Zone (0kl). Weißenberg-Aufnahme mit Mo-Strahlung. (Man vergleiche vor allem benachbarte Reflexe.)

	$k = 0$	$k = 1$	$k = 2$	$k = 3$	$k = 4$	$\sin \alpha$
0k0		—	0,166 s. (60) 583	—	0,332 s. (850) 500	$I_{\text{beob.}}$ $I_{\text{ber.}}$
0k1	—	0,088 m.-m. s. (332) 1580	0,168 m.-m. st. (1760) 2080	0,250 m. s. (305) 550	0,332 0 (24) 68	
0k2	0,063 0 (132) 1	0,103 m. st. (3760) 3350	0,177 0 (0) 17	0,256 m.-m. s. (1100) 832	0,337 0 (6) 20	
0k3	—	0,124 s.-s. s. (1370) 244	0,190 m.-m. st. (1920) 2040	0,265 m. s. (180) 506	0,344 0 (30) 45	
0k4	0,125 st. st. (6250) 9430	0,150 Spur (64) 90	0,207 s. (38) 250	0,278 0 (28) 60	0,353 s. (688) 445	
0k5	—	0,177 m. (1420) 1420	0,227 m. s. (607) 784	0,293 s. (273) 273	0,365 0 (12) 52	
0k6	0,188 0 (213) 6	0,205 m.-m. s. (1090) 1025	0,250 Spur (2) 55	0,311 m. s. (657) 768	0,380 0 (41) 115	
0k7	—	0,233 0 (240) 18	0,274 m.-m. s. (1090) 1040	0,331 s. (62) 222	0,396 0 (26) 17	
0k8	0,250 m. (1530) 1820	0,263 s. s.-Spur (79) 107	0,299 0 (15) 44	0,352 0 (61) 116	0,415 s. s. (423) 488	
0k9	—	0,293 m. s.-s. (570) 858	0,326 s. s. (133) 180	0,374 Spur (178) 94		
0.k.10	0,312 0 (182) 23	0,323 s. (434) 434	0,353 0 (2) 34	0,399 s. s. (314) 314		
0.k.11	—	0,353 0 (39) 3	0,381 s. (564) 495			

Anmerkung zu Tabelle III und IV.

Da die genauen Gitterkonstanten von Teallit vor denen von Zinnsulfür festlagen, sind die Intensitäten auf Grund der Glanzwinkel von Teallit berechnet worden. Die davon herrührenden Fehler sind gegenüber den sonstigen bei Intensitätsberechnungen gemachten Vernachlässigungen bedeutungslos.

Beobachtete und berechnete Intensitäten entsprechen sich ungefähr in folgender Weise:

Berechnet: 0—100—250—500—1000—2000—4000—

Beobachtet: 0 s. s. s. m. s. m. m. st. st.

In Tabelle III sind die allein auf Grund der Lage der Metallatome berechneten Intensitäten in Klammern angeführt, um den Einfluß der Schwefelatome auf die Intensitäten zu zeigen.

Tabelle IV. Zinnsulfür, Weißenberg-Aufnahme der Flächen ($1kl$) mit Mo -Strahlung. (Man vergleiche vor allem benachbarte Reflexe.)

	$k = 0$	$k = 1$	$k = 2$	$k = 3$	$k = 4$	
$1k0$	—	0,120 m. st. 3430	—	0,263 m.-m. s. 1350	—	$\sin \alpha$ $I_{\text{beob.}}$ $I_{\text{ber.}}$
$1k1$	—	0,124 m. st. 3450	0,190 m.-m. s. 1470	0,265 Spur ? 51	0,344 0 7	
$1k2$	0,107 m. st. 4310	0,136 0 12	0,197 Spur 42	0,270 0 2	0,348 m.-m. s. 1120	
$1k3$	—	0,152 m. 2130	0,209 m. s. 723	0,279 s. 189	0,355 0 0	
$1k4$	0,153 s.-m. s. 515	0,174 noch m. 1720	0,225 0 65	0,291 m. s. 982	0,364 0 1	
$1k5$	—	0,197 m.-m. s. 1270	0,244 m.-m. s. 1290	0,306 0 3	0,376 0 27	
$1k6$	0,206 m. 1730	0,223 0 44	0,265 0 2	0,323 0 15	0,390 m. s. 680	
$1k7$	—	0,250 m. s.-s. 590	0,288 s. 189	0,342 s. 280		
$1k8$	0,264 s.-m. s. 541	0,277 m. s.-s. 545	0,312 0 86	0,363 s. 457		
$1k9$	—	0,305 s.-s. s. 275	0,338 m. s. 776			
$1k10$	0,324 m. s.-s. 770	0,335 0 50				
$1k11$	—	0,364 Spur 168				
$1k12$	0,385 s. 352	0,394 s. s. 183				
$1k13$	—					
$1k14$	0,446 s. 389					

Die Struktur von Zinnsulfür.

Die Struktur von Zinnsulfür entspricht einem neuen Strukturtyp für die Verbindungen AB . Sie kann als deformierter Bleiglanz-, bzw. $B1$ -Typ (4) aufgefaßt werden, wie man aus Fig. 1 und den Tab. I und V versehen kann.

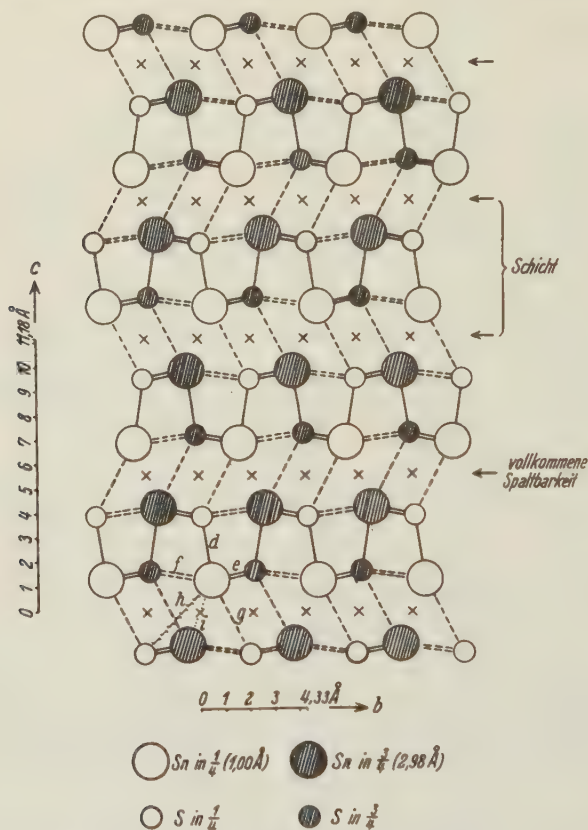


Fig. 1. Projektion der Struktur von SnS auf die Ebene (100). Die drei kürzesten Verbindungslinien $Sn-S$ sind ausgezogen, weitere Verbindungslinien gestrichelt, bzw. abweichend markiert (i , h). Die Bezeichnung der Verbindungslinien durch Buchstaben bezieht sich auf die Abstandstabelle (V).

Tabelle V. Atomabstände für Zinnsulfür in Å-Einheiten.

$Sn-S$					$Sn-Sn$
d	e	f	g	h	i
1	2	2	1	1	2
2,62	2,68	3,27	3,39	4,08	3,46

Bezeichnung der Verbindungslinie
in Fig. 1.

Zahl der gleichwertigen Abstände
Abstand

Sie geht in diesen über, wenn die geschlängelten Linien $Sn-S-Sn$ in Richtung der c -Achse ausgerichtet und die zweierlei Abstände $Sn-S$ gleichgemacht werden. Jedes Zinnatom ist von 6 Schwefel-, jedes Schwefelatom von 6 Zinnatomen in Form eines deformierten Oktaeders umgeben (vgl. Tabelle V). Die 6 entsprechenden Entfernungen $Sn-S$ sind jedoch im Gegensatz zu der $NaCl$ -Struktur nicht gleich lang, sondern zerfallen in eine Gruppe von drei kürzeren und in eine solche von drei längeren Abständen. Die drei kurzen Bindungsrichtungen $Sn-S$ verlaufen wie von der Ecke eines Würfels nach den drei nächstgelegenen Ecken. Die zugehörigen Entfernungen $Sn-S$ stimmen in Anbetracht der hier vorhandenen unregelmäßigen Koordination befriedigend mit dem aus den Goldschmidtschen Atomradien (5,6) resultierenden Abstand ($2,44 \text{ \AA}$ für Koordinationszahl 4, $2,57 \text{ \AA}$ für Koordinationszahl 6 der Sn -Atome) überein. Man muß bei der starken Verschiedenheit der kürzeren und längeren Entfernungen annehmen, daß hier zwei verschiedene Bindungsarten vorliegen, von denen die erste stärkeren Anziehungskräften der Atome entspricht. Ähnliche Koordinationsverhältnisse liegen in den Sulfosalzen des Arsens, Antimons und Wismuts und in diesen Elementen selbst vor, wie vor allem im zweiten Teil der Arbeit erörtert wird. Die Koordinationszahl 3 bezüglich der stärker gebundenen Atome entspricht hier der Regel von Hume-Rothery und damit der Stellung von Arsen, Antimon und Wismut im periodischen System. Für Zinnsulfür läßt sich eine plausible Koordinationszahl der Metallatome aus dem periodischen System schwerlich vorhersagen, zumal schon das metallische Zinn in zwei Modifikationen kristallisiert. Die durch die Strukturbestimmung erwiesene Nachbarschaft von drei stärker gebundenen und drei oder mehr (bei Berücksichtigung weiterer Abstände $Sn-S$) schwächer gebundenen Atomen muß somit vorläufig als Erfahrungstatsache hingenommen werden.

Die Struktur von $Sn-S$ ist ausgesprochen pseudotetragonal, wobei die bevorzugte Achse senkrecht zur Blättchenebene steht. Damit steht die Neigung, Zwillinge zu bilden, im Zusammenhang. Als Zwillingsebene fungiert, wie vorläufig auf einer Laue-Aufnahme festgestellt wurde, die Ebene (110). Dies entspricht den Erwartungen, da die Fläche (110) bei voller tetragonalen Symmetrie Spiegelebene sein müßte.

Wenn man zum Zweck der topologischen Beschreibung der SnS -Struktur nur die kurzen Abstände $Sn-S$ berücksichtigt, ist die Struktur als Netzstruktur oder Schichtengitter aufzufassen. Je zwei der gewellten und mit Metall- und Schwefelatomen besetzten Lagen parallel (001) bilden eine Schicht, die in sich durch starke Kräfte zusammengehalten wird, während die verschiedenen Schichten nur durch schwache Kräfte in

Richtung der *c*-Achse aneinander gebunden sind. Hiermit ist die vollkommene Spaltbarkeit und das blättchenförmige Wachstum nach der Basis in Übereinstimmung.

Die *SnS*-Struktur ist als Gittertyp eines blättchenförmigen, pseudotetragonalen Erzes von besonderem Interesse, da noch mehrere Erze dieses morphologischen Typs in der Natur gefunden werden, so Franckeit $Pb_5Sn_2Sb_2S_{12}$ (3) und das von L. J. Spencer¹⁾ entdeckte bolivianische Mineral Aramayoit $Ag(Sb, Bi)_2S_2$. Letzteres Mineral ist triklin, dabei ausgesprochen pseudotetragonal und in seinen Eigenschaften dem Teallit sehr ähnlich. In der Tat kam K. Yardley (17) auf röntgenographischem Wege zu einer Anordnung der Metallatome, die der Bleiglanzstruktur weitgehend entspricht. Die vollständige Struktur wurde nicht bestimmt, da vieles für, manches aber gegen eine *PbS*-Struktur sprach. Nach Kenntnis des *SnS*-Typs wird man nunmehr annehmen, daß Aramayoit in erster Linie einen diesem ähnlichen Gitterbau besitzt und erst in zweiter Linie mit Bleiglanz strukturell verwandt ist.

Die Struktur von Teallit ist, wenn man vom Unterschied der *Pb*- und *Sn*-Atome absieht, prinzipiell die gleiche wie die von Zinnsulfür. Für die Verteilung der *Sn*- und *Pb*-Atome im Gitterverband kommen zwei Möglichkeiten in Betracht:

1. Die *Sn*- und *Pb*-Atome sind statistisch verteilt.
2. Die *Sn*- und *Pb*-Atome besitzen eine geordnete Verteilung.

In diesem Falle muß entweder a) die Symmetrie des Gitters erniedrigt oder b) die Elementarzelle vergrößert sein. Für letztere Möglichkeit wurden vorerst keine Anzeichen gefunden. Eine Unterscheidung zwischen den Fällen 1 und 2a ließ sich nicht durchführen, da an dem natürlichen Material von Teallit nicht die Feinheiten der Röntgenintensitäten in Erscheinung traten, die man an den synthetischen Kriställchen von *SnS* beobachten konnte. Die Entscheidung ist für die Zwecke vorliegender Arbeit erst in zweiter Linie von Wichtigkeit.

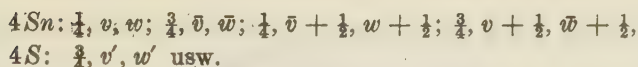
Zusammenfassung des ersten Teiles.

Die Struktur von Zinnsulfür wurde mit Hilfe der Laue-, Schwenk-, Schichtlinien-, Weißenberg- und Pulver-Methode bestimmt. Die rhombische Elementarzelle enthält vier Moleküle *SnS* und hat die Kantenlängen:

$$a_0 = 3,98 \text{ \AA} \quad b_0 = 4,33 \text{ \AA} \quad c_0 = 11,18 \text{ \AA}.$$

Die Raumgruppe ist V_h^{16} , wobei $(100)_4$, $(100)_4$ Symmetrieebenen. Die Atome besetzen folgende Lagen:

1) Spencer, L. J., Min. Mag. 21 (1926) 156.



Die Parameter wurden vollständig auf Grund von Intensitätsberechnungen bestimmt zu:

$v = 0,115$	$w = 0,118$
$v' = 0,522$	$w' = 0,150$

Die Struktur ist eine deformierte Bleiglanzstruktur. Die Sn-Atome sind von sechs S-Atomen in Form eines verzerrten Oktaeders umgeben und umgekehrt, wobei drei Abstände kürzer sind (2,62 Å und 2,68 Å), drei länger (3,27 Å und 3,39 Å).

Wenn man nur die kurzen Abstände Sn-S berücksichtigt, ergibt sich ein netzartiger Bauzusammenhang, entsprechend dem blättchenförmigen Wachstum und einer bevorzugten Spaltungsebene.

Teallit (Carguacollo) kristallisiert rhombisch und hat die Gitterkonstanten:

$$a_0 = 4,04 \text{ Å} \quad b_0 = 4,28 \text{ Å} \quad c_0 = 11,33 \text{ Å}.$$

Die Struktur ist der von Zinnsulfür sehr ähnlich. Von einer Bestimmung der genauen Atomlagen wurde bei Teallit abgesehen.

Vermutlich ist der Strukturtyp von SnS noch in weiteren Verbindungen AB mit blättchenförmigem und pseudotetragonalem Habitus verwirklicht.

Literatur zum ersten Teil.

1. Ahlfeld, Fr., und Moritz, H., Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. (A) Beil.Bd. **66** (1933) 179.
2. Bragg, W. L., und West, I., Z. Kristallogr. **69** (1928) 118.
3. Doelter, C., und Leitmeier, H., Handbuch der Mineralchemie IV, 1. Hälfte, Dresden und Leipzig 1926.
4. Ewald, P. P., und Hermann, C., Strukturber. 1913—1928 der Z. Kristallogr. Leipzig 1931.
5. Goldschmidt, V. M., Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VII, Oslo 1926.
6. Ders., Ergebn. d. techn. Röntgenkunde, Leipzig, **2** (1931) 151.
7. Headden, W. P., nach Ref. Z. Kristallogr. **82** (1900) 589.
8. Herzenberg, R., Zbl. Mineral., Geol., Paläont. (A) (1932) 354.
9. Hofmann, W., Fortschr. Min., Krist. u. Petr. **18** (1933) 19.
10. James, R. W., und Brindley, G. W., Z. Kristallogr. **78** (1931) 470.
11. Niggli, P., Geometrische Kristallographie des Diskontinuums, Leipzig 1919.
12. Ramdohr, P., Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. (A) Beil. **68** (1934) 288.
13. Schiebold, E., Fortschr. Min., Krist. u. Petr. **11** (1927) 113.
14. Schneider, R., Pogg. Ann. **95** (1855) 169.
15. Stevanović, S., Z. Kristallogr. **40** (1905) 321.
16. Weinschenk, E., Z. Kristallogr. **17** (1890) 486.
17. Yardley, K., Min. Mag. **21** (1926) 163.

II. Beitrag zur Kristallchemie der Sulfosalze des Arsens, Antimons und Wismuts.

Die Sulfide und Sulfosalze des Arsens, Antimons und Wismuts bilden eine weit verbreitete Gruppe von Erzmineralien. Dies kann man zum Beispiel aus der Tatsache ersehen, daß rund ein Drittel (67 von 199) der im Lehrbuch der Erzmikroskopie von Schneiderhöhn-Ramdohr (23) angeführten Erze dieser Gruppe angehören. Am verbreitetsten sind die Arsen- und Antimonsulfosalze des Kupfers, Silbers und Bleies. Die Sulfosalze sind nach den Anschauungen der Lagerstättenkunde aus wässriger Lösung bei verhältnismäßig niederen Temperaturen entstanden. Dagegen wurden die der Pyritgruppe nahestehenden Sulfide, Arsenide, Antimonide, in denen Arsen und Antimon als elektronegative Elemente fungieren, bei höheren Temperaturen gebildet.

Die Kristallchemie der Sulfosalze ist nicht nur vom Standpunkt des Strukturanalytikers aus von Interesse. Es ist vielmehr zu hoffen, daß sie auch für eine noch zu schaffende Systematik der Sulfide auf natürlicher Grundlage wesentliche Voraussetzungen liefern wird. Nachdem im ersten Teil der Arbeit einige blättchenförmige, pseudotetragonale Erze unter dem SnS -Typ zusammengefaßt wurden, werden hier auf Grund der Ergebnisse von Strukturbestimmungen Vorstellungen über den Bau nadelförmiger Antimon- und Wismut-Sulfosalze entwickelt werden.

Atomabstände in Sulfosalzen auf Grund bisheriger Arbeiten.

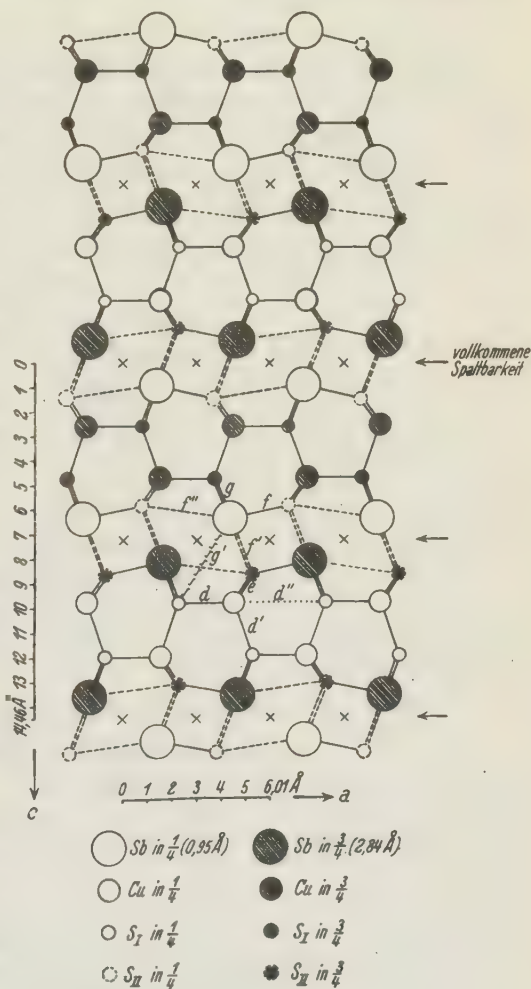
Die Zahl der vollständig bestimmten Strukturen ist infolge der Schwierigkeiten der Strukturanalyse gering. Es liegen bisher Ergebnisse vor für die Fahlerze (Cu_3SbS_3 , Cu_3AsS_3 , bzw. $(CuFe)_{12}As_4S_{13}$) von F. Machatschki (12, 13), bzw. L. Pauling und E. W. Neumann (20), für Wolfsbergit ($CuSbS_2$), Emplektit ($CuBiS_2$), ferner Antimonglanz (Sb_2S_3), Bismutin (Bi_2S_3) vom Verfasser (8, 9), für Enargit (Cu_3AsS_4) von L. Pauling und S. Weinbaum (21).

In Enargit sind Cu - und As -Atome tetraedrisch von Schwefelatomen umgeben. Enargit nimmt auch durch die Wertigkeitsstufe 5 der Arsenatome (24) eine Sonderstellung ein. In allen übrigen angeführten Mineralen sind dagegen den \mathfrak{B} -Atomen ($\mathfrak{B} = As, Sb, Bi$) drei nächste S -Nachbaratome zugeordnet. Diese liegen so, daß die Verbindungslinien von den \mathfrak{B} -Atomen zu den S -Atomen ungefähr wie von einer Ecke des Würfels nach den drei nächstgelegenen Ecken verlaufen. Die $\mathfrak{B}S_3$ -Komplexe sind somit polar gebaut und den NH_3 -Molekülen in Ammoniak analog (4). Ähnliche Koordinationsverhältnisse liegen in Senarmontit (As_2O_3) und Antimonoxyd (Sb_2O_3) (1,3) vor und sind nach den Ergebnissen der Raum-

gruppenbestimmung von B. Goßner und F. Mußnug (5) für die Rotgiltigerze (Ag_3AsS_3 und Ag_3SbS_3) zu erwarten, wo die B-Atome auf dreizähligen, polaren Achsen liegen. Da auch im metallischen Arsen, Antimon und Wismut die Koordinationszahl 3 für die nächsten Nachbar-

Fig. 2. Die Struktur von $CuSbS_3$, projiziert auf (010). Die vier kürzesten Verbindungsgeraden $Cu-S$ und drei kürzesten $Sb-S$ sind ausgezogen, die drei nächstkürzesten $Sb-S$ gestrichelt. Einige weitere Verbindungslinien zwischen Atomen sind abweichend markiert. Die Bezeichnung der Verbindungslinien bezieht sich auf die Abstandstabelle (I).

Die Lage der vollkommenen Spaltbarkeit ist gegenüber der vom Verfasser früher gegebenen Figur (l. c.) entsprechend den Anschauungen von Pauling und Huggins (l. c.) abgeändert. Die ausgezogenen Verbindungslinien entsprechen nach diesen Verfassern dem vorwiegend homöopolaren Bindungstyp. Die unten beschriebenen Pyramidenketten verlaufen senkrecht zur Zeichenebene.



atome gefunden wurde, erscheint der vom Verfasser in der vorläufigen Mitteilung (10) gezogene Schluß berechtigt, daß die pyramidenförmigen BS_3 -Komplexe ein wichtiger Baustein der Sulfide und Sulfosalze des Arsens, Antimons und Wismuts sind. Die BS_3 -Pyramiden wurden kürzlich von L. Pauling und M. L. Huggins (22) in einer Arbeit über

Atomabstände homöopolarer Kristalle diskutiert. Die Verfasser nehmen in diesen Komplexen eine vorwiegend homöopolare (Elektronenpaar-) Bindung an und geben für den Abstand $Sb-S$ den halbtheoretischen Wert $1,44 \text{ \AA}$ an, der mit den experimentell bestimmten Atomabständen befriedigend übereinstimmt.

Wie in der vorläufigen Mitteilung (l. c.) betont wurde, besitzen die Sb -Atome außer den drei nächsten Nachbaratomen noch weitere Nachbarn, die bei einer Betrachtung der vollständigen Bauzusammenhänge nicht vernachlässigt werden dürfen. Dies ergibt sich zum Beispiel aus den in Tabelle I und II angeführten Atomabständen für Wolfsbergit und Antimonit (vgl. Fig. 2 und 3).

Tabelle I. Atomabstände für Wolfsbergit, $CuSbS_2$,
in \AA -Einheiten (8).

Zentralatom Cu.			
S_{II}	S_{II}	S_I	S_{II}
d	d'	e	d''
1	1	2	1
2,25	2,29	2,33	3,76

Nachbaratom
Bezeichnung der Verbindungslinie in Fig. 2
Zahl der gleichwertigen Nachbaratome
Abstand

Zentralatom Sb.				
S_I	S_{II}	S_I	S_I	S_{II}
f	g	f'	f''	g'
1	2	2	1	1
2,44	2,57	3,11	3,66	4,04

Nachbaratom
Bezeichnung der Verbindungslinie in Fig. 2
Zahl der gleichwertigen Nachbaratome
Abstand

Tabelle II. Atomabstände für Antimonit, Sb_2S_3 ,
in \AA -Einheiten (9).

Zentralatom Sb_I .					
S_{III}	S_{II}	S_{II}	S_I	S_{III}	S_I
f	e	e'	d	f'	—
1	2	1	2	1	1
2,51	2,50	3,14	3,18	3,65	5,00

Nachbaratom
Bezeichnung der Verbindungslinie in Fig. 3
Zahl der gleichwertigen Nachbaratome
Abstand

Zentralatom Sb_{II} .				
S_I	S_{III}	S_I	S_{II}	S_{III}
g	i	g'	h	i'
1	2	2	2	1
2,38	2,67	2,83	3,38	4,18

Nachbaratom
Bezeichnung der Verbindungslinie in Fig. 3
Zahl der gleichwertigen Nachbaratome
Abstand

Man sieht, daß für die Sb_{II} -Atome in Antimonit die Abgrenzung von drei kürzesten Atomabständen bereits etwas Willkürliches hat, da zwei weitere, um wenig größere Entfernungen vorhanden sind. Eine obere Grenze für die zu berücksichtigenden Abstände läßt sich bei diesen

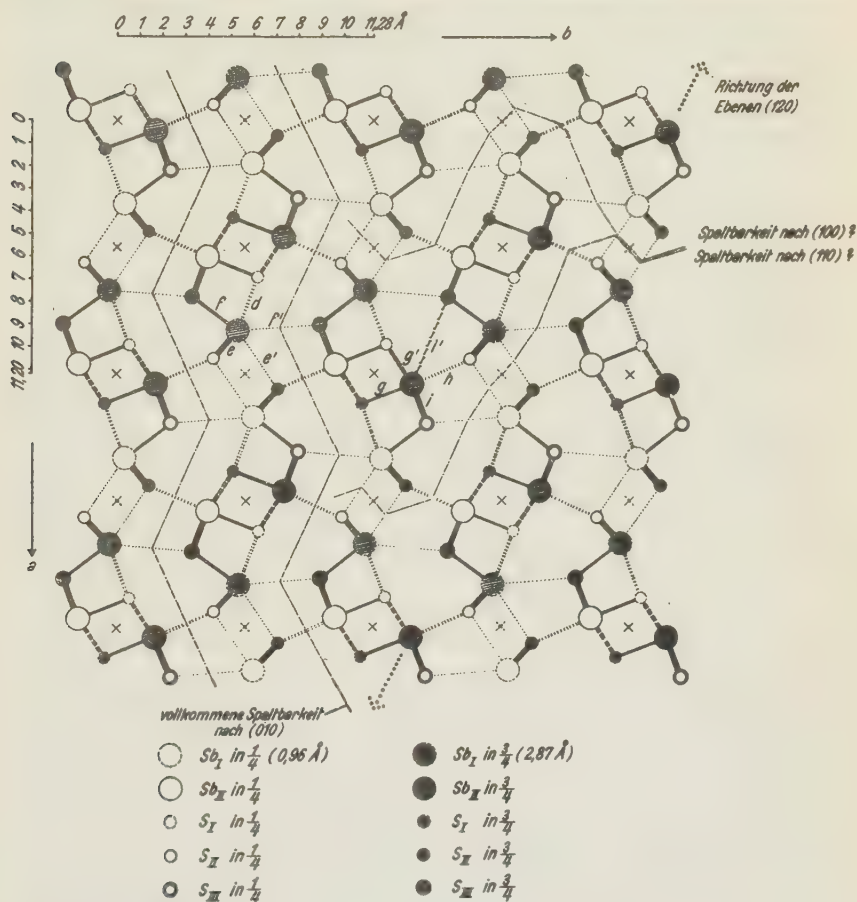


Fig. 3. Projektion der Struktur von Sb_2S_3 auf (004). Die drei kürzesten Verbindungslinien $Sb-S$ sind ausgezogen, weitere Verbindungslinien abweichend markiert. Bezüglich der Bezeichnung der Verbindungslinien vergleiche Abstandstabelle II.

komplizierten Strukturen aus topologischen Betrachtungen allein nicht angeben. Will man dennoch weiteren Arbeiten eine Vorstellung zugrunde legen, die über die der Sb_2S_3 -Komplexe hinausgeht, so kann man erwägen, die Analogie im Kristallbau der metallischen Elemente Arsen, Antimon, Wismut und der entsprechenden Sulfosalze, die sich in der Anordnung

der kürzesten Bindungsrichtungen zeigte, auch für die nächst größeren Atomabstände anzunehmen. Wenn man diese berücksichtigt, ist in den genannten metallischen Elementen eine von einer oktaedrischen abgeleitete Koordination nach der Zahl $3 + 3$ vorhanden, wobei 3 Abstände kürzer, drei länger sind. Der Unterschied beider Arten von Entfernungen ist am größten bei Arsen, am kleinsten bei dem vorwiegend metallischen Wismut. Als ideale Koordination ergibt sich bei dieser Betrachtungsweise auch für Sulfosalze eine oktaederähnliche, wobei neben drei kürzesten Entfernungen noch drei weitere Abstände vorhanden sind, die zu jenen bezüglich der Richtung zentrosymmetrisch liegen. Eine solche Koordination ist für Wolfsbergit ungefähr verwirklicht, wenn man Abstände bis $3,66 \text{ \AA}$ berücksichtigt (vgl. Tabelle I und Fig. 2). Dagegen kommt man mit diesen Abständen bei Antimonit bereits zu 7 Nachbaratomen. Vielleicht ist die Koordination, entsprechend den Zahlen $3 + 3$ in Aramayoit (AgSbS_2) verwirklicht, wie auf Grund der strukturellen Verwandtschaft mit SnS zu schließen ist (vgl. den ersten Teil dieser Arbeit). Von Interesse erscheint, daß in Tetradymit ($\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$), welches Mineral gegenüber Wismutglanz stärkeren metallischen Charakter besitzt, nach D. Harker (6) die *Bi*-Atome 6 nächste Nachbaratome (3 *S*-Atome, 3 *Te*-Atome) besitzen und nicht 3 Nachbaratome (1 *S*-Atom, 2 *Te*-Atome), wie man im Falle der homöopolaren Bindung erwarten sollte.

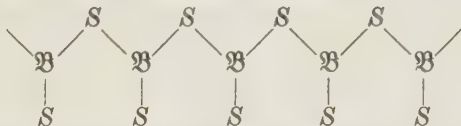
Wichtig für die Kenntnis der Sulfosalze ist neben der Umgebung der *B*-Atome vor allem die der *Cu*-, *Ag*-, *Pb*-Atome durch Schwefelatome. Für *Cu*-Atome ist tetraedrische Umgebung bei weitem bevorzugt (4), obwohl auch hiervon Ausnahmen beobachtet wurden (12, 18). Der theoretische Abstand *Cu-S* beträgt nach Pauling und Huggins (l. c.) $2,38 \text{ \AA}$. Für die *Pb*-Atome ist in erster Linie mit 6 Nachbaratomen zu rechnen, entsprechend der Struktur von Bleiglanz. Für PbSnS_2 ist auf Grund der strukturellen Beziehungen zu SnS (vgl. den ersten Teil der Arbeit) oktaederähnliche Umgebung der Zinn- und Blei- durch Schwefelatome anzunehmen, wobei drei kürzere und drei längere Abstände vorhanden sind. Von Silbersulfosalzen liegen noch keine vollständigen Strukturbestimmungen vor. Die vorläufigen Angaben über Aramayoit (AgSbS_2) lassen oktaedrische oder eine von ihr abgeleitete Koordination möglich erscheinen (vgl. den ersten Teil dieser Arbeit).

Bauzusammenhänge in nadelförmigen Antimon- und Wismutsulfosalzen.

Bei besserer Kenntnis der verschiedenen Gittertypen von Sulfosalzen wird es möglich sein, diese nach strukturellen und morphologischen

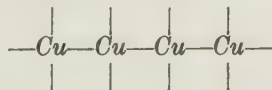
Gesichtspunkten einzuteilen, ähnlich den bei Silikaten angewandten (2). Ob ein Sulfosalz ausgesprochen nadeliges Wachstum zeigt oder blättrigen oder isometrischen Habitus besitzt, muß in der Art des Zusammenhanges seiner Baueinheiten zum Ausdruck kommen, zum Beispiel in einem kettenartigen, netz- oder gitterartigen Bauzusammenhang (vgl. die von F. Laves (11) gegebenen Definitionen). Wenn man bevorzugte Komplexe kennt, wie die Pyramiden BS_3 , die Tetraeder CuS_4 , kann man unter Umständen schon aus der chemischen Zusammensetzung eines Sulfosalzes Schlüsse auf die Verknüpfung der betreffenden Komplexe ziehen. Für die BS_3 -Komplexe ist hierbei notwendig, daß das Verhältnis S -Atome zu B -Atome $< 3:1$, da nur in diesem Falle eine Verknüpfung der BS_3 -Komplexe vorhanden sein muß. Bei dem heutigen Stand der Kenntnisse wird darauf verzichtet, eine solche Ableitung allgemein durchzuführen. Nur die Metasulfosalze (S -Atome: B -Atome = $2:1$), die wegen der Analogie mit den Metasilikaten besonderes Interesse verdienen und auch experimentell leidlich erforscht sind, sollen ausführlicher behandelt werden.

Wenn in Metasulfosalzen nur eine Art strukturell gleichwertiger B -Atome vorhanden ist, müssen die BS_3 -Pyramiden ketten- oder ringartig (durch Zusammenbiegen der Ketten) verknüpft sein. Im einfachsten Falle ergeben sich Ketten, die dem Schema



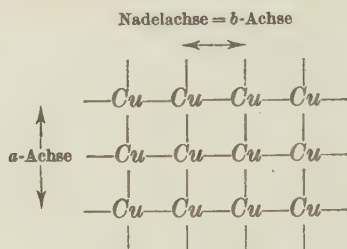
und dem stöchiometrischen Verhältnis BS_2 entsprechen. Pyramidenketten der abgeleiteten Art wurden vom Verfasser bei Wolfsbergit und Emplektit (8) gefunden¹⁾.

Die angeführten Erze besitzen in Richtung der Pyramidenketten ein bevorzugtes Wachstum. Die Periode in Richtung der Stengelachse beträgt bei Wolfsbergit $3,78 \text{ \AA}$ = Basiskantenlänge einer BS_3 -Pyramide = Kantenlänge eines CuS_4 -Tetraeders. Dieser Umstand ist wichtig, da in Wolfsbergit auch die CuS_4 -Tetraeder in Richtung der Nadelachse (b -Achse) kettenartig verknüpft sind, entsprechend dem (durch Weglassen der S -Atome) vereinfachten Schema:



1) Bei Sulfosalzen des Arsens wurden diese Ketten noch nicht gefunden, so daß die Betrachtungen auf diese Sulfosalze nicht ohne weiteres anzuwenden sind.

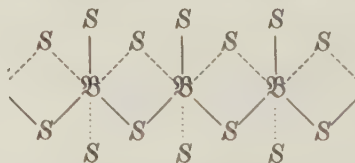
wobei die Periode die gleiche ist wie bei den Pyramidenketten. Die Tetraederketten sind jedoch in Richtung der a -Achse noch einmal miteinander verknüpft, so daß sich Tetraedernetze parallel (001) ergeben, entsprechend dem Schema



in dem identische Atome in der gleichen Weise geschrieben sind. Diese Netze besitzen nunmehr die stöchiometrische Zusammensetzung CuS_2 . Mit ihnen sind die Pyramidenketten verschmolzen, indem diese mit ihnen die Schwefelatome gemeinsam haben, so daß die resultierenden dreidimensionalen Netze nunmehr die Zusammensetzung CuSbS_2 besitzen. Diese Netze werden nach den Anschauungen von Pauling und Huggins (l. c.) durch vorwiegend homöopolare Bindungen zusammengehalten.

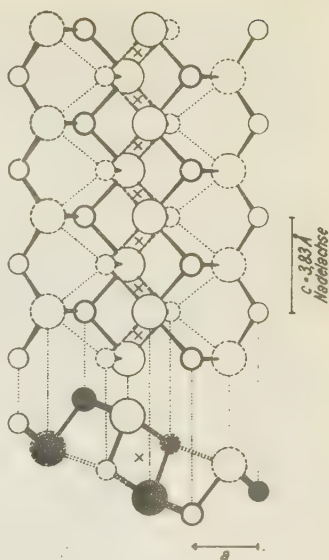
Die Morphologie und Spaltbarkeit von Wolfsbergit ist mit dem hier dargestellten Bauzusammenhang in Übereinstimmung. Die Morphologie entspricht einem Mittelding zwischen stengeligem und nadeligem Typ, entsprechend dem ketten- bzw. netzartigen Charakter des Bauzusammenhangs. Die Spaltbarkeit verläuft zwischen den beschriebenen Baunetzen (vgl. Fig. 2).

Die gegebene topologische Beschreibung der Wolfsbergitstruktur fußt auf der Berücksichtigung von 4 Nachbaratomen für die Cu-, 3 Nachbaratomen für die Sb-Atome und ist unvollkommen, da bei diesen nicht weitere Nachbaratome berücksichtigt werden. Bei Zugrundelegung von drei weiteren Abständen, entsprechend oktaedrischer Umgebung, werden die Pyramidenketten zu Oktaederketten, wobei die Oktaeder in

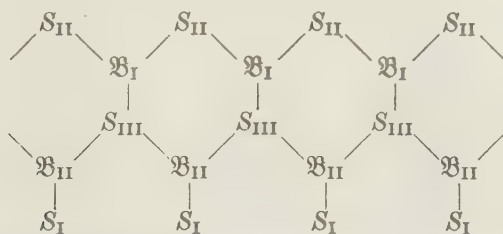


Richtung der Nadelachse die aufeinanderfolgenden Kanten gemeinsam haben. Der gesamte Bauzusammenhang wird dann gitterhaft, was nicht näher verfolgt werden soll.

Fig. 4. Zweidimensionale (ausgezogene Verbindungslinien) und dreidimensionale (ausgezogene und kräftig gestrichelte Verbindungslinien) Ketten der Antimonitstruktur im Grundriß, sowie projiziert auf (040). Bezeichnungen wie in Fig. 3.



Pyramidenketten, wie sie bei Wolfsbergit und Emplektit vorliegen, wurden vom Verfasser auch bei Antimonit und Bismutin wegen der nahezu gleichen Perioden in Richtung der Nadelachse (vgl. Tabelle IV) vermutet und später durch die auf rein röntgenographischem Wege durchgeführte Strukturbestimmung bestätigt gefunden. Die Ketten sind jedoch hier paarweise zu zweidimensionalen Ketten verknüpft, entsprechend dem Schema (vgl. Fig. 3 und 4):



Es resultiert so das geforderte Verhältnis S -Atome: B -Atome = $1\frac{1}{2}:1$.

Wenn man bei den Sb_{II} -Atomen der Antimonitstruktur außer den drei kürzesten Entfernungen $Sb_{II}-S$ noch zwei weitere Abstände von $2,83 \text{ \AA}$ (vgl. Tabelle II) berücksichtigt (die in Fig. 3 und 4 kräftig gestrichelt gezeichnet sind) ergeben sich durch paarweise Verknüpfung von je zwei zweidimensionalen Ketten dreidimensionale Ketten, die mit Bezug auf eine Elementarzelle die Formel Sb_4S_6 besitzen.

Fährt man bei der topologischen Beschreibung in der Einbeziehung immer größerer Abstände fort, so kommt man zu Bauzusammenhängen von höherer Dimension, deren physikalische Bedeutung immer geringer wird. Bei Berücksichtigung der Abstände von $3,14 \text{ \AA}$ und $3,18 \text{ \AA}$ schließen sich die erwähnten bandförmigen dreidimensionalen Ketten mit der Schmalseite zu dreidimensionalen Netzen zusammen, die der Ebene der vollkommenen Spaltbarkeit parallel gehen (Fig. 3). Zieht man noch größere Abstände $Sb-S$ in Betracht, so ergibt sich endlich ein gitterhafter Bauzusammenhang.

Es liegt nahe, zu fragen, ob Pyramidenketten der oben beschriebenen Art, die einem Verhältnis S -Atome zu B -Atome = 2:1 entsprechen, nicht überhaupt in Metasulfosalzen, denen ja dieses Verhältnis zukommt, bevorzugt sind. In der Tat scheint dies der Fall zu sein, jedoch nicht nur bei den Metasulfosalzen, sondern überhaupt bei den Sulfosalzen, in denen S -Atome zu B -Atome < 3:1, wo also eine Verknüpfung etwaiger BS_3 -Komplexe vorhanden sein muß, wie Tabelle III zeigt.

Tabelle III. Zusammenstellung wichtiger Sulfosalze mit kurzer Charakteristik des Habitus (7, 15, 16).

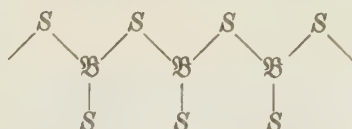
S -Atome: B -Atome > 3:1.			
Jordanit	$Pb_4As_8S_7$	monoklin	tafelig, pseudohexagonal
Meneghin	$Pb_4Sb_8S_7$	rhombisch	stengelig
Stephanit	$Ag_{10}Sb_2S_8$	rhombisch	isometrisch, pseudo- hexagonal
Beegerit	$Pb_6Bi_6S_9$	—	isometrisch
Pearceit	Ag_8AsS_6	monoklin	tafelig, pseudohexagonal
Polybasit	Ag_8SbS_6	monoklin	tafelig, pseudohexagonal

S -Atome: B -Atome = 3:1.			
Proustit	Ag_3AsS_3	trigonal	hypokubisch (16)
Pyrargyrit	Ag_3SbS_3	trigonal	hypokubisch
Seligmannit	$CuPbAsS_3$	rhombisch	hypokubisch (16)
Bournonit	$CuPbSbS_3$	rhombisch	hypokubisch
Patrinit	$CuPbBiS_3$	rhombisch	stengelig
Xanthokon	Ag_3AsS_3	monoklin	tafelig, pseudohexagonal
Feuerblende	Ag_3SbS_3	monoklin	tafelig, pseudohexagonal
Tennantit	Cu_3AsS_3	kubisch	isometrisch
Tetraedrit	Cu_3SbS_3	kubisch	isometrisch

S -Atome: B -Atome zwischen 3:1 und 2:1.			
Plagionit	$Pb_7Sb_8S_{17}$	monoklin	meist tafelig
Jamesonit	$Pb_4FeSb_6S_{14}$	rhombisch ?	stengelig
Plumosit	$Pb_3Sb_2S_5$	rhombisch ?	stengelig
Cosalit	$Pb_3Bi_4S_5$	rhombisch	stengelig
Semseyit	$Pb_7Sb_8S_{21}$?	monoklin	meist tafelig
Diaphorit	$Pb_4Ag_8Sb_6S_{16}$	rhombisch	stengelig
Freieslebenit	$Pb_4Ag_8Sb_6S_{16}$	monoklin	stengelig
Boulangerit	$Pb_3Sb_4S_{11}$	rhombisch	stengelig

S -Atome: B -Atome = 2:1.			
Wolfsbergit	$CuSbS_2$	rhombisch	stengelig
Emplektit	$CuBiS_2$	rhombisch	stengelig
Andorit	$PbAgSb_2S_6$	rhombisch	stengelig
Zinckenit	$PbSb_2S_4$	rhombisch	stengelig
Smithit	$AgAsS_2$	monoklin	tafelig, pseudohexagonal
Miargyrit	$AgSbS_2$	monoklin	isometrisch
Berthierit	$FeSb_2S_4$	rhombisch	stengelig
Aramayoit	$AgSbS_2$	triklin	tafelig

Es findet sich nicht nur bei Metasulfosalzen, sondern überhaupt bei Sulfosalzen, in denen S -Atome zu B -Atome $< 3:1$, eine große Zahl von stengeligen Erzen. Um zu prüfen, ob der nadelige Habitus mit Pyramidenketten



in Zusammenhang stehen kann, wurde die Periode in Richtung der Nadelachse bei verschiedenen Erzen aus Schichtlinienaufnahmen bestimmt (Genauigkeit der Messung rund 1%):

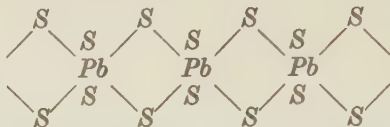
Tabelle IV. Perioden in Richtung der Stengelachse bei einigen Sulfosalzen.

Meneghinit	$Pb_4Sb_2S_7$	4,15 ¹⁾ Å
Patrinit	$CuPbBiS_3$	4,02
Wolfsbergit	$CuSbS_2$	3,78
Emplektit	$CuBiS_2$	3,89
Andorit	$PbAgSb_3S_6$	4,26 ¹⁾
Zinckenit	$PbSb_2S_4$	4,33 ¹⁾
Miargyrit ²⁾	$AgSbS_2$	4,39
Berthierit	$FeSb_2S_4$	3,77
Antimonit	Sb_2S_3	3,83
Bismutin	Bi_2S_3	3,97
Antimonblende	Sb_2S_2O	4,10 ¹⁾

Das Ergebnis steht mit dem erwarteten in Einklang, da in allen Fällen, und zwar auch bei den nadelförmigen Orthosulfosalzen und basischen Sulfosalzen, ungefähr die gleichen Perioden oder Pseudoperioden von 4 Å gefunden wurden, wie sie in Wolfsbergit und Antimonit vorliegen. Man wird daher zunächst vermuten, daß in diesen Erzen Pyramidenketten vorliegen, ähnlich den bei Wolfsbergit und Antimonit gefundenen. Für Berthierit stimmt die Periode innerhalb der Fehlergrenze mit den dort vorhandenen überein, so daß für $FeSb_2S_4$ das Vorhandensein von Pyramidenketten als nahezu sicher anzusehen ist. Neben diesen sind vermutlich auch Tetraederketten vorhanden, analog den für Wolfsbergit gefundenen, da für Fe -Atome nach dem Ergebnis der Strukturbestimmung von Kupferkies (19) mit 4 S -Nachbaratomen zu rechnen ist. Die Kante eines FeS_4 -Tetraeders entspricht bei einem Abstand $Fe^{II}-S$ von 2,23 Å (l. c.) einer Länge von 3,64 Å \sim Basiskante einer SbS_3 -Pyramide = Periode in Richtung der Nadelachse. Für die übrigen nadeligen Erze, namentlich

1) Pseudoperiode. 2) b -Achse.

die Pb -haltigen (Bleispißglanze), ist die fragliche Periode leicht vergrößert. Dies wäre verständlich, wenn man neben den Pyramidenketten Ketten von PbS_6 -Oktaedern annimmt, wobei aufeinanderfolgende Oktaeder gemeinsame Kanten besitzen:



Solche Oktaederketten erfordern eine Periode von $4,18 \text{ \AA}$, wenn man die Atomabstände in Bleiglanz zugrunde legt. Die SbS_3 -Komplexe müssen in diesem Falle aufgeweitet sein, so daß die Pyramidenketten unter Umständen mehr den Charakter von Oktaederketten annehmen (vgl. oben). Die vollständige Strukturbestimmung eines Pb -Sulfosalzes, die sehr erwünscht ist, wird darüber die Entscheidung bringen.

Zusammenfassung des zweiten Teiles.

1. Die in Sulfiden und Sulfosalzen des Arsens, Antimons und Wismuts gefundenen Anordnungen der Schwefel- um die Metallatome wurden diskutiert.

2. Die in früheren Arbeiten bei Wolfsbergit ($CuSbS_2$) und Antimonit gefundenen Ketten von SbS_3 -Pyramiden und die Bauzusammenhänge der Wolfsbergit- und Antimonitstruktur wurden ausführlicher beschrieben.

3. Es wurde die Arbeitshypothese aufgestellt, daß für den Aufbau nadelförmiger Antimon- und Wismutsulfosalze Ketten von SbS_3 - und BiS_3 -Pyramiden, ferner Ketten von Oktaedern PbS_6 , Tetraedern CuS_4 und FeS_4 von Bedeutung sind.

Vorliegende Arbeit und die ihr zugrunde liegenden Strukturbestimmungen wurden im wesentlichen von November 1931 bis Oktober 1934 im Mineralogischen Institut der Universität Leipzig durchgeführt. Dem Direktor des Instituts, Herrn Professor Dr. K. H. Scheumann, danke ich für die Förderung meiner Arbeiten und das bewiesene Wohlwollen. Besonderen Dank schulde ich dem Leiter der Physikalisch-Chemischen und Röntgen-Abteilung, Herrn Professor Dr. E. Schiebold, für vielseitige Anregungen und Ratschläge und großzügige Bereitstellung der experimentellen Hilfsmittel, sowie der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Gewährung eines Forschungstipendiums. Mein Dank gilt ferner Herrn Professor Dr. P. Ramdohr für den Hinweis auf das Problem der SnS -Struktur und Herrn Professor Dr. V. M. Goldschmidt für die Anregung, die Sulfosalze nach allgemeinen Gesichts-

punkten zu bearbeiten, wodurch der zweite Teil dieser Arbeit entstanden ist. Endlich danke ich Herrn Dr. Fr. Ahlfeld für die Überlassung des Originalmaterials seiner Arbeiten über Teallit und Herrn Professor Dr.-Ing. H. Hanemann für die Möglichkeit, die Arbeiten in seinem Institut abzuschließen.

Literatur zum zweiten Teil.

1. Bozorth, R. M., J. Amer. chem. Soc. **45** (1923) 1621.
2. Bragg, W. L., The Structure of Silicates, Z. Kristallogr. **74** (1930) 237.
3. Dehlinger, U., Z. Kristallogr. **66** (1927) 108.
4. Ewald, P. P., und Hermann, C., Strukturber. 1913—1928 der Z. Kristallogr. Leipzig 1931.
5. Goßner, B., Mußnug, F., Zbl. Mineral., Geol., Paläont. (A) **1928**, 65.
6. Harker, D., Z. Kristallogr. **89** (1934) 175.
7. Hintze, C., Hdb. d. Min., Bd. 1, 1. Abt., Leipzig 1904.
8. Hofmann, W., Z. Kristallogr. **84** (1933) 177.
9. Ders., Ebenda **86** (1933) 225.
10. Ders., Fortschr. Miner., Krist. u. Petr. **18** (1933) 19.
11. Laves, F., Z. Kristallogr. **78** (1930) 202 und 275.
12. Machatschki, F., Norsk geol. Tidsskr. **10** (1928) 23.
13. Ders., Z. Kristallogr. **68** (1928) 204.
14. Niggli, P., zum Teil mit Brandenberger, E., und Nowacki, W., Stereochemie der Kristallverbindungen I—X, Z. Kristallogr., seit **74**, 1930.
15. Ders., Z. Kristallogr. **60** (1924) 477.
16. Ders., Lehrb. d. Mineralogie II, Berlin 1926.
17. Oftedal, I., Z. Kristallogr. **88** (1932) 157.
18. Ders., Ebenda **88** (1932) 9.
19. Pauling, L., und Brockway, L. O., Z. Kristallogr. **82** (1932) 188.
20. Pauling, L., und Neumann, E. W., Z. Kristallogr. **88** (1934) 54.
21. Pauling, L., und Weinbaum, S., Z. Kristallogr. **88** (1934) 48.
22. Pauling, L., und Huggins, M. L., Z. Kristallogr. **87** (1934) 205.
23. Schneiderhöhn, H., und Ramdohr, P., Lehrbuch der Erzmikroskopie II, Berlin 1931.
24. Széki, I., und Romwalter, A., nach Ref. Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. **1934**, 385.

Berlin, Institut für Metallkunde der Technischen Hochschule, im
Januar 1935.

Eingegangen den 5. August 1935.

Vorkommen und Eigenschaften des Herzenbergits.

Von Paul Ramdohr in Berlin.

Im Anschluß an die vorstehende Arbeit von Herrn W. Hofmann möchte ich meine Beobachtungen über das Naturvorkommen des SnS , den Herzenbergit, über die ich mich bisher nur in Form einer Fußnote geäußert habe¹⁾, und auch einige Untersuchungen an künstlichem SnS berichten.

Herzenberg²⁾ fand und beschrieb von der Grube Maria Teresa bei Huari, Bolivia, ein Mineral, das er auf Grund seiner Analysenverrechnung für Sn_2S_3 ansah und dessen makroskopisch feststellbare Eigenschaften er im ganzen richtig feststellte. Er schlug den Namen »Kolbeckin« vor. Dem Verf. schien die Wahl dieses Namens unglücklich, da es bereits einen »Kolbeckit« gibt und im englisch-amerikanischen Gebrauch Kolbeckin auch hätte zu Kolbeckit werden müssen, außerdem schon ganz abgesehen davon die Mineralogie genügend durch irreführende Homonyme und Homoionyme (z. B. Wehrlit, Orthit-Anorthit, Berzeliit, Berzelianit usw.) belastet erscheint. Verfasser hat daher den Namen »Herzenbergit« vorgeschlagen, ein Vorschlag, dem auch Herr Geheimrat Kolbeck zugestimmt hat.

Als der Verfasser durch die Freundlichkeit von Herrn Herzenberg einigermaßen reine Proben erhielt, konnte er feststellen, daß sicher ein neues Mineral vorlag — was er zuerst auf Grund unreinen Materials bezweifelt hatte —, daß aber die Verrechnung der Analyse, die Herrn Herzenberg zu Sn_2S_3 geführt hatte, wegen der verschiedenen, z. T. in der Analyse überhaupt nicht, z. T. nur bei der Verrechnung berücksichtigten Begleiter nicht gesichert ist. Erzmikroskopisch wie röntgenographisch in der Debye-Scherrer-Aufnahme ist Herzenbergit völlig identisch mit dem leicht, z. B. durch Erhitzen von Schwefel und Zinn, im molekularen Verhältnis zu erhaltenden SnS . Herr Herzenberg gibt die Möglichkeit, daß die Begleitsulfide die Verrechnung verfälschen, durchaus zu, so daß man SnS als Formel des Herzenbergits ansehen muß, um so mehr als die Struktur Stellen, wo etwa überschüssige S-Atome unterzubringen wären, nicht besitzt.

1) Ramdohr, P., Nordenskiöldin in einer Zinnerzlagertätte. Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. (A) 68 (1934) 288—296.

2) Herzenberg, R., Kolbeckin, ein neues Zinnmineral; Zbl. Mineral., Geol., Paläont. (A) 1982, 354—355.

Erzmikroskopische Beschreibung.

Härte etwa 2, spez. Gewicht am Naturvorkommen nicht bestimmbar. Im Handstück grau, mäßiger matter Metallglanz (etwa graphitartig, etwas heller); sehr feinschuppige Aggregate. Strich schwarz, nach sehr feinem Verreiben braun.

Polierverhalten.

Homogene Aggregate von künstlichem SnS , ebenso wie natürliche Kristalle, die in weiche Erze wie Zinnkies und Kupferkies eingeschlossen sind, polieren sich recht gut. Die mit Pyrit und Zinnstein vergesellschafteten Massen sind nur sehr schlecht polierfähig, immerhin vielleicht besser als der ähnliche Franckit.

Reflexionsvermögen, Farbe und Anisotropieeffekte.

Farb- und Reflexionseindruck sind sehr stark abhängig von der Güte der Politur und von den Begleitmineralien; bei bester Politur fast bleiglanzartig. — Die Ähnlichkeit mit Teallit und sehr feinschuppigem Franckit ist sehr groß. Wahrscheinlich ist — bei geringen Unterschieden — $\text{RV. von Bleiglanz} > \text{Teallit} > \text{Herzenbergit}$.

Der Reflexionspleochroismus in Luft ist äußerst gering und nicht sicher anzusprechen, in Öl immer noch schwach, aber an Korngrenzen deutlich: \parallel der Tafelfläche (001) (der Aufstellung von Hofmann) heller und mehr blauweiß, \perp dazu dunkler und im Kontrast etwas gelbweiß — in Übereinstimmung mit den meisten Sulfiden, die eine taflige Spaltbarkeit besitzen.

Die Anisotropieeffekte sind in Luft und Öl stark, die Auslöschung gerade. In der 45° Stellung erscheinen bei intensiver Beleuchtung (N. B. bei genau gekreuzten Nicols!) rote bis gelblichrote leuchtende Farbtöne, bei sehr geringer Drehung eines Nicols auch graublaue bis grünblaue. Die Erscheinung ist — wie normal — mit Immersionssystemen geringer Öffnung am deutlichsten.

Innenreflexe sind in seltenen Fällen bei sehr großer Aufmerksamkeit in Öl zu erkennen. Sie sind tiefrotbraun, in Übereinstimmung mit der Beobachtung, daß die äußerst dünntafligen unter den künstlichen Kristallen im durchfallenden Licht in derselben Farbe durchscheinend werden.

Ätzverhalten.

(Methode nach Short, Bestimmungen von Ramdohr an künstlichem Material.) Positiv: HCl (Ätzung und Aufrauung), KOH (Ätzung und brauner Beschlag). Negativ: $\text{HNO}_3 (\pm ?)$, FeCl_3 , HgCl_2 , H_2O_2 .

Gefügeeigenschaften.

Über die innere Beschaffenheit der Individuen ist bisher wenig auszusagen; (004) ist Translationsebene, und die Kristalle sind auf ihr gleitend um [010] etwas verbogen, oft dabei etwas aufgeblättert. Die natürlichen Vorkommen bilden dünntafelige Kristalle in subparallelen Büscheln; künstlich können Einzelkristalle und wirre Aggregate von solchen leicht hergestellt werden.

Verwechslungsmöglichkeiten und Erkennung.

Sicherlich ist Herzenbergit in bolivianischen Vorkommen schon vor seiner Entdeckung durch Herzenberg gesehen, aber als feinkörniger Teallit oder Franckit angesprochen worden, denen er auch erzmikroskopisch sehr ähnelt. Teallit hat etwas höheres Reflexionsvermögen, Franckit zeigt bei $+n$ viel schwächere Effekte. Übrigens scheinen beide meist beträchtlich gröber kristallin zu sein. Immerhin übergab mir Herr Ahlfeld zur Untersuchung ein recht feinkörniges Erz, das dann doch Franckit war.

Sicher scheint zu sein, daß — bei aller Möglichkeit des leichten Übersehens — Herzenbergit beträchtlich seltener ist als Teallit und Franckit, was anscheinend damit zusammenhängt, daß er sich nur in ganz Pb-freien Paragenesen bildet, die im hydrothermalen Bereich selten sind.

Lagerstättenkundliche Stellung und Fundpunkte.

In den Stücken der Grube Maria Teresa sind Begleiter des Herzenbergits, geordnet nach der Menge in den vorliegenden Präparaten: Pyrit, Zinnstein, Zinnkies, »brauner Zinnkies«, Zinkblende, Kupferkies und Spuren anderer. Der Herzenbergit ist später entstanden als die Hauptmasse des Zinnsteins (eine widersprechende Angabe bei Herzenberg beruht auf einem Irrtum!) und vielleicht z. T. auf seine Kosten, wenngleich typische Verdrängungsbilder fehlen. Da der Zinnstein von hier schon in der Hauptsache zum hydrothermalen »Nadelzinn« gehört, ist Herzenbergit wie die übrigen Sulfide (mit Ausnahme des Pyrits, der wegen seiner Neigung zur Idioblastenbildung schwer zu beurteilen ist) hydrothermal und zwar wohl ziemlich späthydrothermal. Der Gang der Maria Teresa scheint zu den oberflächennah gebildeten Gängen (»epithermal« im Sinne von W. Lindgren) zu gehören; Erzbringer ist ein Granitbatholith.

Ein zweites, allerdings bisher nur ganz spurenhafes Vorkommen entdeckte der Verf. in der Stiepelmanngrube bei Arandis, SW.-Afrika. Hier entsteht Herzenbergit, wo bei der hydrothermalen Sulfidbildung der

Nordenskiöldin (CaSnB_2O_6) zerstört wird, aber nur in unmittelbarster Nähe des Nordenskiöldins. Bei längerer, bzw. intensiverer Einwirkung entstehen Zinnkies und Kupferkies. — Die Paragenese ist hier wesentlich anders und vom Verf.¹⁾ genau beschrieben. Die Bildung ist wieder hydrothermal, aber meso- bis katathermal.

Auf das Fehlen von Blei in beiden Vorkommen ist bereits hingewiesen.

Genauere Untersuchung wird Herzenbergit auch in anderen Zinnlagerstätten finden lassen.

1) Ramdohr, P., Ein Zinnvorkommen im Marmor bei Arandis, Deutsch-Südwestafrika. Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. (A) 70 (1935) 1—48.

Eingegangen den 5. August 1935.

Struttura Cristallografica del Gruppo Isomorfo (Si^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Sn^{4+} , Hf^{4+}) P_2O_7 .

Di G. R. Levi e G. Peyronel in Milano.

I pirofosfati di Si^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Sn^{4+} , Hf^{4+} , costituiscono, a quanto risulta dall'esame microscopico dei loro cristalli e dalle loro formule chimiche, una serie isomorfa cubica, nella quale si devono probabilmente aggiungere quelli di Ge^{4+} e di Th^{4+} , non ancora preparati, e quello di U^{4+} che è già stato ottenuto sotto forma di piccoli cubottaedri (1).

L'interesse della determinazione strutturale di questo gruppo è grande tanto dal punto di vista cristallografico, quanto da quello chimico, pochè non è stata compiuta finora per nessun composto contenente il radicale acido $P_2O_7^{4-}$, per il quale la struttura coi raggi X non ha quindi dato ancora una formula di struttura che convalidi quella proposta dalla chimica (vd. avanti).

I. Preparazione.

P. Hautefeuille e J. Margottet (2) hanno mostrato che l'acido fosforico si combina colla silice per dare un prodotto cristallizzato, polimorfo, che considerato da questi Autori come pirofosfato di silicio, SiP_2O_7 , o, scritto nei rapporti stechiometrici, $SiO_2P_2O_5$, sarebbe più esattamente un metafosfato di silicile, $SiO(PO_3)_2$, secondo Hüttner (3). Sopra 400° l'acido fosforico agisce su tutte le varietà di silice per dare questo composto. Secondo Hautefeuille e Margottet, mescolando a freddo l'acido con del gelo di silice preparato per idrolisi del fluoruro di silicio, e portando il miscuglio a 260° in crogiolo di platino, si scioglie circa il 5% di silice.

Le forme allotropiche del prodotto che si ha disidratando questa soluzione con un riscaldamento prolungato a diverse temperature, si susseguono nell'ordine seguente:

1. Sotto i 260° precipitano dei dischi appiattiti, di altezza circa $\frac{1}{4}$ del diametro, fortemente rifrangenti, decomponibili in acqua ma non in alcool.
2. A 360° si formano lamine esagonali, molto sottili, debolmente birifrangenti, più resistenti all'azione idrolizzante dell'acqua. Si distinguono dalla tridimite, a cui rassomigliano fortemente per l'abito cristallino, perchè sono decomposte da nitrato d'argento fuso, con formazione di fosfato d'argento.
3. Riscaldando bruscamente la soluzione a 700° , essa lascia depositare dei cristalli monometrici (cubottaedri) perfettamente isotropi ed insolubili in acqua.

4. Infine una soluzione meno ricca di silice dà, verso 1000° , dei prismetti monoclini, fortemente birifrangenti, inattaccabili dall'acqua.

Le analisi fatte decomponendo il prodotto per fusione con nitrato d'argento e separando il fosfato formatosi, sciogliendolo in acqua leggermente nitrica, dalla

silice pura resa insolubile dalla temperatura di fusione, hanno dato per le quattro varietà l'identica composizione.

Gli stessi Autori (4) trovarono che l'acido ortofosforico, mantenuto ad una temperatura inferiore a quella di disidratazione, scioglie l'acido titanico, l'idrato di zirconio, e l'acido stannico idrati. Le loro solubilità sono tuttavia inferiori a quelle della silice nelle stesse condizioni, poichè non superano il 2%. Disidratando le soluzioni con un ulteriore aumento di temperatura, si ha la precipitazione dei pirofosfati.

Questi composti hanno sempre la stessa forma cristallina e la stessa composizione: sono formati esclusivamente da ottaedri e cubottaedri, molto rifrangenti, perfettamente regolari, e senza azione sulla luce polarizzata. Vennero analizzati coi seguenti metodi: $TiO_2P_2O_5$ — con carbonato potassico fuso forma titanato di potassio, insolubile in acqua, e del fosfato di potassio separabile per semplice lavaggio con una soluzione alcalina.

$ZrO_2P_2O_5$ — con carbonato sodico-potassico fuso, alla più bassa temperatura possibile onde evitare la formazione di uno zirconato insolubile negli acidi, lo zirconato risulta insolubile soltanto in acqua e può essere facilmente separato dal fosfato alcalino solubile, contemporaneamente formatosi.

$SnO_2P_2O_5$ — con carbonato sodico e zolfo per fusione lo stagno passa a solfosale e poi a solfuro, separabile quantitativamente dal fosfato.

Il fosfato di titanio fu preparato pure per altre vie da Ouvrard (5) e da Wehring e Giraud (6). Quello di zirconio in modo diverso da von Hevesy e Kimura (7) che lo considerano un metafosfato di zirconile $ZrO(PO_3)_2$, e da De Boer (8) e Knop (9). Quello di stagno ancora da Ouvrard (5). Al pirofosfato di hafnio accennano von Hevesy e Kimura (7) considerandolo come metafosfato $HfO(PO_3)_2$.

I composti di Si , Ti , Zr , Sn , furono da noi preparati col metodo di Hautefeuille e Margottet. Fu possibile ottenere allo stato puro le due forme allotropiche del primo che precipitano a 260° e 360° : i loro röntgenfotogrammi rivelarono due reticoli nettamente diversi; la forma monometrica è invece sempre un po' inquinata da quelle monocline. Mantenendo la temperatura a 650° è tuttavia possibile di ridurre la percentuale di quest'ultima tanto da non influire sensibilmente sul röntgenfotogramma della fase monometrica, il quale potè così essere ben calcolato. Il fosfato di zirconio diede i cristalli più grossi, meglio formati e più ricchi di faccie: fu possibile osservare quelle del cubo, dell'ottaedro, e del rombododecaedro; non fu tuttavia possibile ottenerli di dimensioni sufficienti per avere un Lauefotogramma o per essere usati come cristallo rotante. Il liquido, colla disidratazione dell'acido fosforico, diventa sciropposo e così denso da impedire un accrescimento rapido e regolare degli individui cristallini.

Il sale di hafnio non venne preparato per calcinazione dell'ortofosfato acido $HfO(H_2PO_4)_2$ di von Hevesy e Kimura (7), ma con metodo analogo a quello di Hautefeuille e Margottet per gli altri termini della serie.

Le analisi quantitative di controllo diedero sempre i rapporti stechiometrici $MO_2 \cdot P_2O_5$.

II. Risultati röntgenografici.

Non ci fu possibile, col semplice esame microscopico, aggiungere alcun elemento nuovo alla determinazione ottica e morfologica compiuta.

dai precedenti Autori, e insufficiente per definire anche soltanto la classe di simmetria di questi composti che, d'altra parte, non sono mai stati studiati col metodo dei raggi X.

I soli dati utili ad una determinazione strutturale, data la impossibilità di avere dei Lauefotogrammi, sono perciò quelli offerti dai fotogrammi da noi ottenuti col metodo delle polveri, usando per la produzione dei raggi X un comune tubo Philips smontabile funzionante a 30—40 K-Volts e a 5—10 milliampères, e come spettrografo una camera del diametro di 58 mm.

Per tutti i fotogrammi, le cui misure e calcoli del lato di cella elementare sono riportate nelle tabelle I—V, vennero usate le radiazioni $K_\alpha = 1,934 \text{ \AA}$ e $K_\beta = 1,734 \text{ \AA}$ di un anticatodo di ferro puro.

Tabella I. SiP_2O_7 . Anticatodo: Fe. $\lambda_\alpha = 1,934 \text{ \AA}$, $\lambda_\beta = 1,734 \text{ \AA}$.

<i>N</i>	2θ	<i>I</i>	$2\theta_{\text{corr.}}$	θ	$\sin \theta$	<i>d</i>	<i>hkl</i>	a_0
1	30.8	f	30.40	15.12	0.2620	3.680	200	7.38
2	34.3	f	33.84	16.55	0.2910	3.320	210	7.42
3	37.9	f	37.45	18.43	0.3209	3.043	211	7.38
4	43.8	dd	43.37	21.41	0.3690	2.620	220	7.40
5	51.0	m	50.60	25.18	0.4280	2.260	113	7.49
6	54.2	dd	53.80	26.54	0.4524	2.138	222	7.41
7	56.2	m	55.81	27.54	0.4679	2.067	230	7.45
8	65.2	md	64.84	32.25	0.5361	1.804	140	7.44
9	71.3	d	70.97	35.29	0.5805	1.665	240	7.45
10	73.5	d	73.18	36.35	0.5960	1.622	124	7.44
11	75.6	d	75.28	37.38	0.6106	1.583	233	7.42
12	78.9	m	78.60	39.18	0.6334	1.526	224	7.48
13	80.8	d	80.51	40.15	0.6461	1.496	500	7.48
14	85.0	f	84.73	42.22	0.6739	1.435	115	7.46
15	91.0	d	90.76	45.23	0.7118	1.358	125	7.44
16	94.7	f	94.48	47.14	0.7341	1.317	440	7.45
17	96.8	d	96.59	48.17	0.7465	1.295	144	7.44
18	100.0	dd	99.80	49.54	0.7649	1.265	135	7.48
19	106.1	f	105.93	52.58	0.7983	1.211	116	7.46
20	110.2	m	110.04	55.01	0.8193	1.180	260	7.46
21	117.0	md	116.87	58.26	0.8520	1.135	335	7.44
22	120.9	f	120.78	60.23	0.8694	1.112	360	7.46
23	123.0	dd	122.89	61.26	0.8783	1.101	136	7.46
24	128.0	dd	127.90	63.54	0.8980	1.077	444	7.46
25	138.8	m	138.74	69.22	0.9359	1.033	640	7.46
26	141.2	md	141.15	70.34	0.9430	1.025	641	7.46
27	143.9	m	143.85	71.55	0.9506	1.017	633	7.47

Tabella II. TiP_2O_7 . Anticatodo = Fe .

N	2θ	I	$2\theta_{corr.}$	θ	$\sin \theta$	d	hkl	a_0
1	27.2	d	26.73	13.22	0.2312	4.180	111	7.24
2	29.9	f	29.43	14.43	0.2541	3.800	200	7.60
3	33.2	mf	32.74	16.22	0.2818	3.430	210	7.66
4	36.4	mf	35.95	17.58	0.3085	3.131	211	7.67
5	49.5	d	49.09	24.32	0.4152	2.330	113	7.73
6	54.0	dd	53.60	26.48	0.4509	2.145	230	7.73
7	56.0	dd	55.61	27.48	0.4664	2.072	123	7.75
8	62.2	d	61.83	30.55	0.5138	1.882	140	7.76
9	64.1	dd	63.74	31.52	0.5280	1.831	114	7.77
10	68.0	m	67.65	33.49	0.5565	1.737	240	7.77
11	70.0	dd	69.66	34.50	0.5712	1.693	124	7.76
12	72.0	dd	71.67	35.50	0.5854	1.651	233	7.76
13	75.3	m	74.98	37.29	0.6085	1.589	224	7.77
14	80.9	f	80.66	40.20	0.6472	1.494	115	7.76
15	86.5	dd	86.23	43.07	0.6835	1.415	125	7.76
16	89.6	m	89.35	44.40	0.7030	1.375	440	7.78
17	95.0	d	94.78	47.23	0.7359	1.314	135	7.78
18	98.3	md	98.09	49.02	0.7551	1.280	160	7.78
19	100.2	m	100.00	50.00	0.7660	1.262	116	7.78
20	127.0	dd	126.90	63.27	0.8945	1.081	640	7.80
21	131.5	dd	131.41	65.42	0.9114	1.061	633	7.80
22	136.2	md	136.13	68.04	0.9276	1.042	642	7.80
23	144.2	f	144.15	72.04	0.9514	1.016	553	7.80
24	151.0	d	150.96	75.29	0.9681	0.999	643	7.80

Tabella III. ZrP_2O_7 . Anticatodo = Fe .

N	2θ	I	$2\theta_{corr.}$	θ	$\sin \theta$	d	hkl	a_0
1	28.4	mf	27.93	13.58	0.2414	4.006	200	8.00
2	31.76	m	31.30	15.39	0.2698	3.580	210	8.00
3	34.8	m	34.34	17.10	0.2952	3.272	211	8.01
4	40.0	m	39.55	19.46	0.3382	2.858	220	8.07
5	42.4	d	41.96	20.59	0.3581 (β_9)	2.698	221	8.09
6	47.0	f	46.57	23.17	0.3953	2.446	113	8.11
7	49.1	md	48.68	24.20	0.4120	2.345	222	8.12
8	51.2	md	50.79	25.23	0.4287	2.255	230	8.13
9	62.8	m	62.43	31.13	0.5183 (β_{18})	1.865	133	8.13
10	64.6	f	64.24	32.07	0.5316	1.818	240	8.13
11	68.2	d	67.85	33.55	0.5580	1.733	233	8.13
12	71.4	f	71.07	35.32	0.5812	1.663	224	8.14
13	76.4	ff	76.09	38.02	0.6161	1.569	115	8.15
14	81.2	dd	80.91	40.27	0.6488 (β_{21})	1.490	125	8.16

Tabella III (continuazione).

N	2θ	I	$2\theta_{\text{corr.}}$	θ	$\text{sen } \theta$	d	hkl	a_0
15	84.5	mf	84.22	42.07	0.6707	1.442	440	8.16
16	89.2	mf	88.94	44.28	0.7005	1.380	135	8.16
17	90.8	mf	90.55	45.16	0.7104	1.361	600	8.16
18	93.9	d	93.67	46.50	0.7294	1.326	116	8.17
19	96.9	d	96.69	48.20	0.7470	1.294	620	8.18
20	101.8	mf	101.61	50.48	0.7749	1.248	335	8.18
21	103.2	m	103.01	52.30	0.7934	1.219	360	8.18
22	106.8	dd	106.63	53.19	0.8020 (β_{33})	1.206	136	8.18
23	115.0	md	114.86	57.26	0.8428	1.147	551	8.18
24	116.9	mf	116.77	58.23	0.8516	1.136	640	8.19
25	118.7	dd	118.58	59.17	0.8597	1.125	641	8.19
26	120.5	dd	120.38	60.11	0.8676	1.114	633	8.19
27	123.9	f	123.79	61.53	0.8820	1.095	642	8.20
28	129.9	ff	129.81	64.54	0.9056	1.067	553	8.20
29	152.0	f	151.96	75.59	0.9702	0.996	820	8.21

Tabella IV. SnP_2O_7 . Anticatódo = Fe .

N	2θ	I	$2\theta_{\text{corr.}}$	θ	$\text{sen } \theta$	d	hkl	a_0
1	29.8	f	29.33	14.40	0.2532	3.825	200	7.65
2	32.9	mc	32.44	16.13	0.2793	3.460	210	7.74
3	36.0	md	35.55	17.46	0.3052	3.165	211	7.75
4	41.7	m	41.27	20.38	0.3524	2.744	220	7.76
5	44.5	md	44.08	22.02	0.3752	2.578	221	7.73
6	46.9	d	46.48	23.14	0.3945	2.451	130	7.75
7	48.9	f	48.49	24.14	0.4104	2.357	113	7.81
8	51.1	m	50.70	25.21	0.4282	2.259	222	7.82
9	65.5	m	65.14	32.34	0.5383	1.797	133	7.84
10	67.1	f	66.75	33.22	0.5500	1.758	240	7.86
11	71.3	d	70.97	35.29	0.5805	1.666	233	7.82
12	74.4	f	74.08	37.02	0.6023	1.606	224	7.86
13	79.8	ff	79.50	39.45	0.6395	1.512	115	7.86
14	88.1	m	87.85	43.55	0.6936	1.394	440	7.88
15	90.0	dd	89.75	44.52	0.7054	1.371	144	7.88
16	93.3	mf	93.07	46.32	0.7258	1.332	135	7.88
17	95.0	mf	94.78	47.23	0.7359	1.314	600	7.88
18	102.0	m	101.81	50.54	0.7761	1.246	260	7.88
19	107.0	f	106.83	53.25	0.8030	1.204	335	7.89
20	108.9	md	108.74	54.22	0.8128	1.189	226	7.89
21	122.5	m	122.39	61.11	0.8762	1.103	551	7.88
22	124.1	mf	124.00	62.00	0.8829	1.095	640	7.90
23	132.9	ff	132.82	66.25	0.9165	1.055	642	7.90
24	140.1	ff	140.04	70.01	0.9398	1.029	553	7.90

Tabella V. H/P_2O_7 . Anticatodo = Fe .

N	2θ	I	$2\theta_{corr.}$	θ	$\sin \theta$	d	hkl	a_0
1	24.8	d	24.32	12.40	0.2108	4.585	111	7.94
2	28.7	mf	28.23	14.07	0.2439	3.961	200	7.92
3	31.9	dd	31.44	15.43	0.2709	3.567	210	7.97
4	35.0	d	34.54	17.16	0.2968	3.256	211	7.97
5	40.3	f	39.86	19.56	0.3409	2.838	220	8.02
6	42.8	md	42.37	21.11	0.3614	2.675	221	8.02
7	47.3	ff	46.88	23.26	0.3977	2.431	113	8.06
8	49.2	m	48.79	24.23	0.4128	2.343	222	8.08
9	51.2	d	50.80	25.24	0.4289	2.255	230	8.13
10	61.6	dd	61.23	30.37	0.5093	1.898	114	8.06
11	63.0	f	62.63	31.19	0.5198	1.860	133	8.11
12	64.8	ff	64.44	32.13	0.5331	1.813	240	8.11
13	68.9	d	68.56	34.17	0.5633	1.716	233	8.06
14	71.8	ff	71.47	35.44	0.5840	1.655	224	8.11
15	76.7	fff	76.39	38.11	0.6182	1.564	115	8.13
16	81.1	dd	80.81	40.24	0.6481	1.491	125	8.17
17	84.8	mf	84.53	42.16	0.6726	1.437	440	8.13
18	86.6	d	86.34	43.10	0.6841	1.413	144	8.13
19	89.4	ff	89.15	44.34	0.7017	1.377	135	8.14
20	91.1	ff	90.86	45.26	0.7124	1.357	600	8.14
21	94.4	d	94.17	47.05	0.7324	1.320	116	8.14
22	97.4	f	97.19	48.35	0.7499	1.290	260	8.16
23	102.1	ff	101.91	50.57	0.7766	1.245	335	8.16
24	103.9	m	103.72	51.52	0.7866	1.229	226	8.16
25	107.2	d	107.03	53.31	0.8040	1.202	136	8.16
26	115.6	mf	115.47	57.44	0.8456	1.143	551	8.16
27	117.4	mf	117.27	58.38	0.8538	1.132	640	8.16
28	124.9	ff	124.80	62.24	0.8862	1.091	642	8.17
29	130.9	fff	130.81	65.24	0.9092	1.063	553	8.17
30	144.9	dd	144.85	72.25	0.9533	1.014	810	8.18
31	154.2	ff	154.17	77.05	0.9747	0.992	820	8.18

III. Discussione dei risultati röntgenografici.

a) L'isomorfismo.

L'ordinamento dei fotogrammi secondo il sistema monometrico conferma le conclusioni dell'esame microscopico sulla natura cubica della serie.

La proporzionalità tra i lati delle celle elementari e i raggi dei corrispondenti ioni positivi quadrivalenti dati da Goldschmidt (10) e Pauling (11) (vd. Tabella VI.) dimostra l'isomorfismo dei cinque termini della serie. Infatti la sostituzione degli ioni tetravalenti fra loro nel reticolo determina una variazione del volume della cella (a_0^3) che è proporzionale al rapporto fra i raggi ionici dei due elementi permutati.

Tale isomorfismo può naturalmente non comportare la completa miscibilità, allo stato solido, di questi sali, soprattutto per quelli i cui raggi ionici del catione quadrivalente siano molto diversi, ma ciò non riguarda tanto il tipo di reticolo, quanto le sue dimensioni e la disponibilità di spazio in esso esistente.

Tabella VI. Numeri e raggi ionici — lati e densità delle celle.

ione	num. ion.	raggio ionico	lato a. della cella trovato per i composti	densità calcolate MeP_2O_7
Si^{4+}	40	G. 0.39 Å (6) P. 0.41 Å (6)	7.46 ± 0.01 Å	3.232
Ti^{4+}	48	G. 0.64 Å (6) P. 0.68 Å (6)	7.80 ± 0.01 Å	3.406
Zr^{4+}	36	G. 0.87 Å (6) P. 0.80 Å (6)	8.20 ± 0.01 Å	3.195
Sn^{4+}	46	trovato: 0.77 Å (6) G. 0.74 Å (6) P. 0.71 Å (6)	7.89 ± 0.01 Å	3.957
Hf^{4+}	68	W. 0.86 Å	8.18 ± 0.01 Å	4.278
O^{2-}	40	G. 1.32 Å (6) P. 1.40 Å (6)		
		trovato 1.25 Å		
P^{5+}	40	G. 0.3 — 0.4 Å (6) P. 0.34 Å (6)		
		trovato: 0.29 Å circa (4)		

G. = Goldschmidt (10), P. = Pauling (11), W. = Wyckoff: Struct. of crystals 1931. (6) e (4) indicano il numero di coordinazione.

È probabile che l'ordinamento del fotogramma del pirofosfato di silicio, meno buono di quelli degli altri termini della serie, corrisponda, come nel caso della cristobalite α , ad una leggera e praticamente insignificante deformazione del reticolo.

Infatti la contrazione che questo subisce per il forte raffreddamento, passando dalla temperatura di formazione, 700° , a quella ordinaria, 20° , potrebbe alterare i rapporti volumetrici degli ioni e quindi abbassare la simmetria del loro impacchettamento.

Questo piccolo spostamento dei centri degli atomi costituenti dalla esatta posizione richiesta dal gruppo di simmetria della serie, T_h^6 , non potrebbe essere provata che dal calcolo delle intensità, qualora esso rivelasse che un altro gruppo di simmetria spiega, meglio del T_h^6 , le intensità di interferenza mostrate dal fotogramma. Ma questa piccola irre-

golarità, anche se fosse realmente provata, non impedirebbe ugualmente di considerare il composto di silicio di questa serie, tanto più che una determinazione röntgenografica fatta a 700° potrebbe rivelare un reticolo perfettamente isomorfo con quelli degli altri quattro termini che hanno lo stesso tipo di formula.

Non è assurdo pensare a tale fatto date le proprietà spiccatamente polimorfe del silicio, manifeste nel suo fosfato, e in grado ancora maggiore nella ricca serie di varietà di SiO_2 .

È tuttavia importante notare che nei cristalli di $SiO_2P_2O_6$, dopo il raffreddamento, non compare nessuna anisotropia ottica, mentre nella α -cristobalite questa è ben manifesta, subito dopo raffreddamento.

Dato l'isomorfismo dei cinque composti è sufficiente, per la determinazione del gruppo spaziale di simmetria, dell'impacchettamento atomico, dei numeri di coordinazione, e dei legami chimici fra gli atomi, proseguire i calcoli per uno solo di essi. L'interesse di un calcolo esatto delle posizioni degli atomi per tutti i termini è legato piuttosto alla determinazione esatta dei raggi e delle deformazioni ioniche dovute al complesso equilibrio di cariche elettriche esistente nel cristallo.

Fu scelto per il calcolo il fosfato di zirconio:

1. perchè il suo fotogramma diede un valore del lato di cella perfettamente coincidente nella seconda decimale, usando sia la radiazione del cromo che quella del ferro.

2. perchè, a differenza dei composti di silicio e di titanio, meno densi, la chiarezza delle sue linee permise di ottenere una microfotometria delle intensità, necessaria per il confronto con quelle calcolate.

3. perchè il reticolo ionico dello Zr^{4+} , avendo questo un numero ionico inferiore a quello di Sn^{4+} e Hf^{4+} , maschera, meno di questi, le interferenze dei reticoli ionici dell'ossigeno e del fosforo.

b) Il rapporto fra i volumi degli ioni Zr^{4+} e Hf^{4+} .

Risulta dalla Tabella VI. che la cella del pirofosfato di hafnio è più piccola di quella del pirofosfato di zirconio, il che significa, data la grande somiglianza chimica dei due elementi e il sicuro isomorfismo dei due sali che il raggio dello ione Hf^{4+} è più piccolo di quello dello ione Zr^{4+} .

Ciò è in contrasto coi valori dei raggi di questi ioni, determinati röntgenograficamente su altri composti con diverso tipo di struttura, e riportati da alcuni Autori:

Wyckoff (12) dà per Hf^{4+} un valore di $0,86 \text{ \AA}$, per Zr^{4+} invece $0,80 \text{ \AA}$, ma senza precisare il loro numero di coordinazione.

Passerini (13) trova per la cella (cubica, tipo fluorite, con numero di coordinazione 8 per il catione) di HfO_2 un volume maggiore di quello di ZrO_2 .

Viceversa Goldschmidt (10) dà per i due atomi neutri, con numero di coordinazione 8, rispettivamente i raggi: hafnio = 1,53 Å, zirconio = 1,55 Å.

Altri Autori concludono pure, in base a misure chimico-fisiche di densità, che il volume atomico dell'hafnio è più piccolo di quello dello zirconio.

De Boer (14) studiando la diversa solubilità e stabilità dei complessi di Zr e Hf e in special modo dei loro fosfati solubili, in rapporto ai loro volumi atomici, trova le densità relative di questi due metalli nel composto, rispettivamente uguali a 6,53 e 13,07 a cui corrispondono i seguenti volumi atomici: $Zr = 13,97$, $Hf = 13,66$.

W. Biltz (15) dà per gli incrementi spaziali dei due metalli rispettivamente $Zr = 13,94$, $Hf = 13,39$.

L'inversione del rapporto volumetrico dei due ioni è quindi convalidata da altri risultati analoghi, ottenuti sia per via röntgenografica sia per via chimico-fisica.

c) Il tipo fondamentale di reticolo.

L'esame delle tabelle I.—V. ci permette già una prima induzione sul tipo del reticolo fondamentale della serie: infatti i simboli delle interferenze positive che compaiono nei röntgenfotogrammi sono in massima parte a indici o tutti pari o tutti dispari. Il fatto si verifica poi quasi esclusivamente per le linee di intensità massima, mentre le interferenze con simboli ad indici misti hanno soltanto deboli intensità. Ciò è indizio della presenza di un reticolo cubico a faccie centrate.

La misura della densità del pirofosfato di zirconio fatta con iodomercurato di bario, conferma indirettamente tale conclusione. Essa diede infatti un valore di circa 3,3, mentre le densità teoriche, calcolate in base al valore del lato di cella 8,20 Å, sono:

per un contenuto di 2 moll. di $ZrO_2P_2O_5 = 1,597$,

per un contenuto di 4 moll. di $ZrO_2P_2O_5 = 3,195$.

Il valore sperimentale trovato, anche se molto grossolano, trattandosi di una polvere finissima e di un liquido vischioso, è dunque più che sufficiente per concludere che la cella di questo reticolo contiene quattro molecole del composto. È dunque probabile che almeno uno dei suoi reticoli ionici sia a faccie centrate.

È possibile, sempre in base alle tabelle I.—V., identificare tale reticolo come costituito dagli ioni dell'elemento positivo tetravalente.

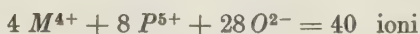
Confrontando le intensità delle linee dovute ai cinque sali presi nell'ordine di aumento dei numeri atomici dei cinque cationi tetravalenti, cioè del loro potere di diffusione dei raggi X, notiamo un regolare aumento nelle intensità delle linee con simboli o tutti pari o tutti dispari, che non trova riscontro nelle linee con indici misti.

Ciò significa che la successiva sostituzione dei metalli più pesanti ai più leggeri, causa di tale regolare aumento di intensità, avviene in un reticolo a faccie centrate.

Le deboli intensità delle linee ad indici misti mostrano che il reticolo ionico non a faccie centrate di cui esse testimoniano la presenza, è dovuto agli elementi più leggeri del sistema, cioè all'ossigeno e al fosforo.

IV. Ipotesi sulla costituzione del reticolo. Distribuzione degli atomi di ossigeno e di fosforo.

Dei



presenti nella cella, quattro sono dunque sistemati sui vertici e nel centro delle faccie del cubo elementare. La distribuzione dei rimanenti dovrà essere, per la limitatezza di spazio, regolare ed uniforme: gli otto cubetti in cui è possibile dividere la cella, dovranno quindi contenere lo stesso numero di atomi:

gli otto atomi di fosforo si distribuiranno evidentemente in ragione di uno per ottavo di cella;

dei ventotto ossigeni, ventiquattro potranno venir sistemati in ragione di tre per cubetto, e potremo indicarli brevemente col simbolo O'

per i quattro rimanenti, che indicheremo con O'' , occorre trovare una posizione speciale non ripetibile otto volte.

Essa deve essere compatibile non solo con la disponibilità di spazio e le possibilità cristallografiche dell'impacchettamento così abbozzato ma anche con la natura dei legami chimici esistenti tra gli ioni.

Il gruppo PO_3^- , contenuto in ogni ottavo di cella, è un gruppo a simmetria tipicamente ternaria, e dovrà quindi essere attraversato da una delle diagonali massime (asse di simmetria trigonale) del cubetto un ottavo di cella.

Per conservare la simmetria cubica al reticolo, queste diagonali possono essere scelte in due modi soltanto: 1. uscenti tutte dal centro della cella elementare, secondo il tipo fluorite; oppure, 2. aventi la disposizione del tipo pirite.

Quest'ultima disposizione dà il migliore impacchettamento atomico ed è confermata dalla successiva determinazione del gruppo spaziale di simmetria del reticolo totale (fig. 1).

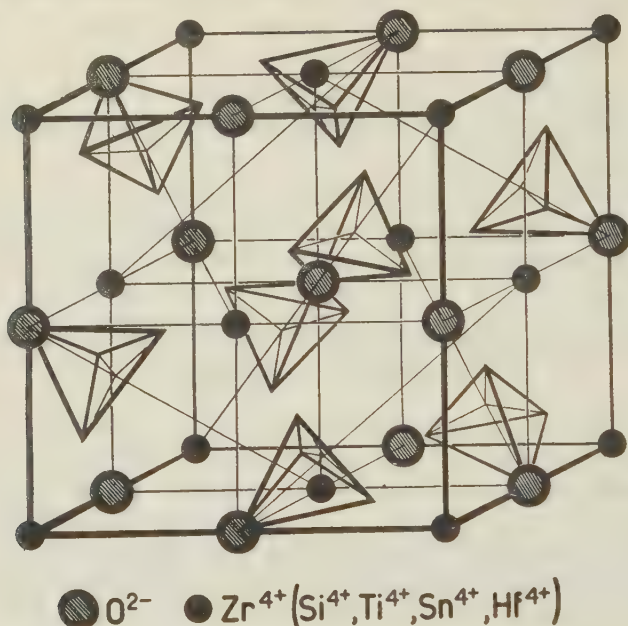


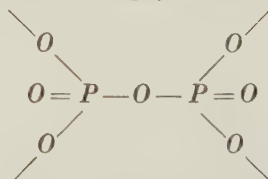
Fig. 1.

Si hanno dunque sull'asse di simmetria ternario [111], nella rappresentazione della figura 2, compresi fra due atomi di metallo, due gruppi $3O$ a forma di triangolo equilatero con il centro sull'asse di simmetria, e due fosfori (fig. 2).



Fig. 2.

La formula di struttura data dalla chimica classica per il gruppo $P_2O_7^{4-}$



permette di riunire fra di loro i quattro gruppi così scaglionati lungo l'asse-diagonale; basta infatti porre fra i due fosfori, cioè nel centro della cella, il settimo atomo di ossigeno rimasto insistemato, per ricostruire spazialmente il modello che la formula di struttura rappresenta schematicamente nel piano.

L'insieme di questi atomi di ossigeno O' , in posizione speciale, costituisce dunque un secondo reticolo cubico a faccie centrate che si può considerare spostato, rispetto alla posizione di quello del metallo, di $\frac{1}{2}a_0$ lungo uno qualunque degli assi cristallografici, oppure di $\frac{\sqrt{3}}{2}a_0$ lungo l'assediagonale $[111]$.

Ai due gruppi PO_3^- , simmetrici rispetto al centro della cella, non è possibile far corrispondere nessuno dei tre reticoli semplici.

V. Determinazione del gruppo spaziale di simmetria.

Le considerazioni di ordine geometrico e chimico precedentemente fatte sull'impacchettamento atomico del reticolo nella serie dei pirofosfati permettono già di stabilire che il gruppo spaziale di simmetria da scegliere per questo reticolo, deve rendere possibili due disposizioni quadrivalenti di punti a faccie centrate rispettivamente per il metallo e per l'ossigeno O' in posizione speciale, una disposizione 8-plice o due 4-plici per l'ione fosforo, e una 24-plice o due 12-plici per l'ione ossigeno O' in posizione generale.

L'esame dei gruppi caratteristici di simboli di interferenze che compaiono nei fotogrammi permette a sua volta la esclusione sistematica di quasi tutti i gruppi di ricoprimento del sistema monometrico. Vennero usate a questo scopo le tabelle riassuntive del Mark (16) che danno i gruppi di simboli che costantemente sono assenti nei singoli gruppi di simmetria; tale processo di esclusione limita a due sole le possibilità di scelta: il gruppo T^4 e quello T_h^6 .

Alla medesima conclusione giunse Vegard per la serie dei nitrati di Ca , Sr , Ba , Pb , che i cristallografi, in base allo studio macroscopico dell'abito dei cristalli, assegnavano alla classe T : i calcoli delle intensità e considerazioni di ordine chimico, valevoli anche nel caso nostro, gli fecero invece adottare il gruppo T_h^6 .

Nel caso dei pirofosfati di questa serie, non esistendo alcuna precedente determinazione della classe di simmetria, la scelta fra i due gruppi non è in alcun modo condizionata.

Le posizioni equivalenti di punti, possibili nel gruppo T^4 — $P2_13$ sono:

4 con un grado di libertà sugli assi trigonali

12 con tre gradi di libertà in posizione generale.

La prima disposizione dovrebbe quindi essere usata una volta per il catione tetravalente, una per l'ossigeno O' in posizione speciale, e due volte per il fosforo. La seconda invece due volte per l'ossigeno in posizione generale.

Ora è certa la disposizione del catione quadrivalente in un reticolo cubico a faccie centrate, poichè un debolissimo spostamento di esso da

tale ordinamento determinerebbe, a causa del grande potere di diffusione del metallo, un notevole rafforzamento delle interferenze ad indici misti; si può quindi affermare sicuramente che anche nel caso di un ordinamento atomico secondo T^4 , gli atomi metallici occuperebbero però una delle posizioni speciali fisse corrispondenti al gruppo di simmetria T_h^6 , oppure che il parametro u di tale posizione 4-plice avrebbe il valore zero.

E poichè nel gruppo T^4 manca ogni centro di simmetria, i due gruppi PO_3^- , situati nei due ottavi di cella opposti nel vertice occupato dal metallo, non potrebbero essere simmetrici, cioè cristallograficamente equivalenti rispetto a quest'ultimo e quindi anche rispetto all'ossigeno centrale O'' .

Tale inequivalenza cristallografica dei due gruppi PO_3^- del radicale acido $P_2O_7^{4-}$ è poco probabile data la perfetta equivalenza chimica di questi due gruppi atomici.

Questo fatto e la buona corrispondenza delle intensità, calcolate secondo l'ordinamento atomico T_h^6 , colle osservate, e l'analogia della serie dei pirofosfati di *Si*, *Ti*, ecc. con quella dei nitrati di *Ca*, *Sr*, ecc. ci inducono ad escludere il gruppo di simmetria T^4 come possibilità di ordinamento atomico nel caso presente.

Le possibili posizioni di punti equivalenti nel gruppo T_h^6 — *Pa* 3 sono:

1. senza gradi di libertà:

- a) i quattro centri di simmetria I., occupati dal catione quadrivalente.
- b) i quattro centri di simmetria II., occupati dall'ossigeno centrale O'' .
Essi formano due isole di punti con simmetria C_{3i} .

2. con un grado di libertà:

gli otto punti in posizione monovariante (uuu) sugli assi trigonali di rotazione, costituenti un'isola con simmetria C_3 , occupati dagli ioni fosforo.

3. con tre gradi di libertà:

i 24 punti in posizione generale (xyz), costituenti un'isola senza gruppo di simmetria, occupati dagli ossigeni O' dei gruppi PO_3^- .

VI. Le posizioni possibili per O' (xyz) e P (uuu).

L'indipendenza dei quattro parametri x , y , z , u , rende molto difficile e lunga la loro esatta determinazione. È necessario, a questo scopo, di definire in primo luogo la natura e il valore dei gradi di libertà, cioè di tutte le possibili direzioni di spostamento degli atomi costituenti il gruppo PO_3^- .

Nell'ipotesi che l'ione fosforo in posizione (uuu) si trovi contenuto nel tetraedro formato dai tre ossigeni in posizione generale (xyz) e da quello in posizione fissa ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$), l'unica sua possibilità di spostamento lungo l'asse ternario [111] (vd. fig. 3) sarà necessariamente limitata ad

un breve tratto di esso, relativo al diametro ionico dei quattro ossigeni, che definiscono colle loro tangenze lo spazio disponibile per lo ione di fosforo.

Per i tre ioni ossigeno in posizione generale (xyz) costituenti un triangolo equilatero con centro sull'asse ternario, esistono invece le seguenti tre possibilità:

- uno spostamento del gruppo lungo l'asse.
- una rotazione intorno all'asse.
- una variazione del raggio ionico dell'ossigeno, cioè del lato del triangolo.

Queste tre possibilità possono essere variamente combinate dando una serie numerosa di gruppi di valori per i quattro parametri.

In pratica esistono però dei limiti, assai bene individuabili, che definiscono una zona di variabilità di x, y, z, u , su cui è possibile operare con relativa facilità.

Nell'ipotesi che i tre O' siano tangenti ad O'' , e tutti e quattro isodiametrici, il massimo spostamento dei primi verso il centro della cella sarà dato, attribuendo ai quattro atomi il raggio minimo finora trovato per l'ione O^{2-} cioè $R = 1.10 \text{ \AA}$ circa; il massimo spostamento verso lo zirconio (000) dando loro il raggio massimo compatibile con l'impacchettamento di questo tipo di struttura, per esempio 1.30 \AA , valore assai forte se si pensa che Vegard ha trovato nei nitrati di Pb ecc. per lo ione O^{2-} un raggio di 1.06 \AA , corrispondente ad una distanza $O-O$ del gruppo NO_3 uguale a 2.12 \AA .

Si possono inoltre considerare i tre O' come aventi un diametro diverso da quello dell' O'' , poichè essi non sono cristallograficamente e chimicamente equivalenti, e tentare diverse combinazioni di valori sempre compresi fra i due usati come limiti nella prima ipotesi.

Per stabilire i limiti della rotazione del gruppo dei tre ossigeni intorno all'asse ternario, basta determinare l'angolo necessario a portare lo ione ossigeno O' (xyz) ad essere tangente con lo zirconio $Zr (\frac{1}{2}0\frac{1}{2})$ o con quello

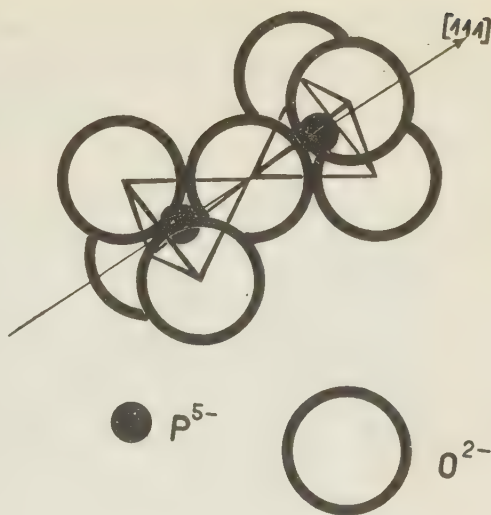


Fig. 3.

$Zr' (0\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ simmetrico ad esso rispetto al piano $(1\bar{1}0)$, passante per l'origine, che nella prima ipotesi contiene l'ossigeno (xyz) . Ciò è facile ottenere

mediante una semplice costruzione geometrica (fig. 4).

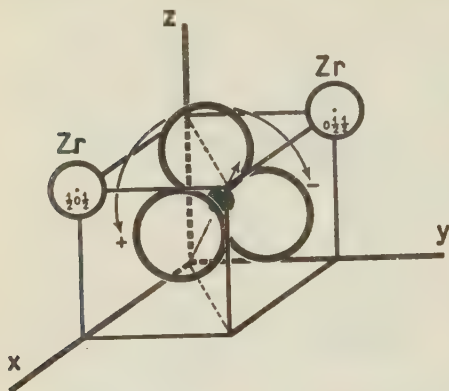


Fig. 4.

Questa rotazione è plausibile data l'attrazione elettrostatica esistente fra le valenze positive libere dello ione zirconio e quelle negative dello ione ossigeno.

Le posizioni possibili per O' si distribuiscono perciò approssimativamente lungo una zona della superficie del cono avente il vertice in $O'' (\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ e l'apertura data dal cerchio passante per

i tre centri degli O' di raggio massimo 1.30 \AA posto come limite esterno nella prima ipotesi. Vennero provate col calcolo circa una ventina di posizioni possibili su tale zona.

I valori di $x=y, z$ nel caso che $O (xyz)$ sia contenuto nel piano $(1\bar{1}0)$ passante per l'origine sono ricavabili con una semplice costruzione geometrica.

Quelli di $x' y' z'$ di O' ruotato di $+o - \alpha^\circ$ intorno all'asse ternario possono essere ricavati per via analitica in funzione delle precedenti coordinate e di α° .

VII. Il calcolo delle intensità.

Le curve che danno il valore del potere diffusorio A degli ioni in funzione del rapporto $\sin \theta / \lambda \cdot 10^{-8}$, sono state prese, per gli ioni P^{5+} e O^{2-} , direttamente dal lavoro di James-Brindley (17) che porta alcune correzioni ai valori dati dagli Autori precedenti.

Per lo ione Zr^{4+} non sono stati ancora dati i valori della curva del potere diffusorio. Ma poichè generalmente le curve degli atomi neutri e dei loro ioni assumono tutte verso la fine lo stesso valore di A , è possibile di dare anche per Zr^{4+} una curva, con un'approssimazione dei valori di A sufficiente per l'esattezza del metodo, prendendo la prima ordinata di quattro unità più bassa di quella di Zr , e avvicinando progressivamente la curva dello ione a quella del metallo neutro finchè coincidano.

La formula del fattore di struttura:

$$F(xyz) = \sum A e^{2\pi i(hx + ky + lz)}$$

venne usata sotto la forma:

$$F^2 = \{\Sigma A \cos 2\pi(hx + ky + lz)\}^2 + \{\Sigma A \sin 2\pi(hx + ky + lz)\}^2$$

in cui il secondo termine, colla funzione seno, si annulla per tutti i reticoli in cui, come nel nostro, l'origine degli assi coincide con un centro di simmetria.

L'intensità totale della radiazione riflessa dovuta ad una determinata forma cristallina $\{hkl\}$ è data moltiplicando il suo fattore di struttura per il numero delle faccie che essa possiede f .

La permutazione di due soli indici nelle interferenze di simbolo $(hk0)$ e (hkl) comporta una diversità nel valore di F^2 per le due forme emiedriche, $(hk0)$ e $(kh0)$, (hkl) e (khl) , che abbiamo quindi calcolato separatamente.

Delle tre funzioni proposte dagli Autori per ottenere l'abbassamento graduale delle intensità calcolate, col crescere dell'angolo di riflessione θ ,

$$\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}, \quad \frac{1}{h^2 + k^2 + l^2}, \quad \frac{1}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}},$$

la terza è risultata meglio confacente al caso dei pirofosfati di questa serie.

L'espressione completa dell'intensità è dunque:

$$I = F^2 \cdot f / \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}.$$

VIII. Discussione dell'impacchettamento atomico dato dal calcolo come più probabile.

La posizione dell'atomo di ossigeno (xyz) che diede la migliore corrispondenza dei valori delle intensità calcolate colle osservate è quella corrispondente ad un raggio ionico per O^{2-} di 1.25 \AA e ad una rotazione di circa 45° in senso antiorario. I valori delle coordinate xyz e u corrispondenti a tale disposizione sono riportate nella tabella sottostante assieme alle coordinate del gruppo T_h^6 :

$$Zr = (000); (0\frac{1}{2}\frac{1}{2}); \curvearrowright;$$

$$O' = (\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}); (\frac{1}{2}00); \curvearrowright;$$

$$P = (uuu); (u)(\frac{1}{2}-u)(\frac{1}{2}+u); \curvearrowright; (\bar{u}\bar{u}\bar{u}); (u)(\frac{1}{2}+u)(\frac{1}{2}-u); \curvearrowright;$$

$$O' = (xyz); \curvearrowright; (\bar{x}\bar{y}\bar{z}); \curvearrowright; (\bar{x})(\frac{1}{2}-y)(\frac{1}{2}+z); \curvearrowright; (x)(\frac{1}{2}+y)(\frac{1}{2}-z); \curvearrowright;$$

$$(\frac{1}{2}-x)(\frac{1}{2}+y)(\bar{z}); \curvearrowright; (\frac{1}{2}+x)(\frac{1}{2}-y)(z); \curvearrowright; (\frac{1}{2}+x)(\bar{y})(\frac{1}{2}-z); \curvearrowright;$$

$$(\frac{1}{2}-x)(y)(\frac{1}{2}+z); \curvearrowright;$$

per $u = 0.39$; $x = 0.394$; $y = 0.218$; $z = 0.458$.

Tale impacchettamento dà le seguenti distanze interatomiche:

$$Zr - O' = 2.018 \text{ \AA} \qquad O' - O' = 2.495 \text{ \AA}$$

(tangenti a P)

$$O' - P = 1.517 \text{ \AA} \qquad O'' - P = 1.562 \text{ \AA}$$

$$Zr - P = 3.443 \text{ \AA} \qquad P - P = 3.033 \text{ \AA}$$

$$O' - O'' = 2.494 \text{ \AA} \qquad O' - O' = 2.619 \text{ \AA}$$

(tangenti a Zr)

Questi valori mostrano una grande uniformità nell'equilibrio elettrostatico esistente fra gli ioni del reticolo, per cui si può applicare ad esso, a differenza dei nitrati di *Ca*, ecc..., la rappresentazione geometrica di Bragg, come un sistema di sfere tangenti.

Infatti nel nitrato di calcio, p. es., Vegard ha trovato fra due ioni ossigeno del gruppo NO_3^- una distanza del valore di 2.12 Å corrispondente ad un raggio ionico per O^{2-} (attribuendo a Ca^{2+} il valore dato dalla letteratura) di 1.44 Å.

Tale deformazione ionica, spiegabile colla forte differenza di cariche esistente tra il calcio e l'azoto, del nitrato, non ha più ragione di essere nei pirofosfati dove all'ione bivalente del primo si è sostituito un ione tetravalente, con una diminuzione della differenza di cariche da tre a uno.

Questo fatto, e la posizione del fosforo nel centro di un tetraedro, cioè con numero di coordinazione quattro, mentre l'azoto dei nitrati è posto, con numero di coordinazione tre, nel centro di un triangolo equilatero di ossigeni, faceva supporre che la deformazione dell'ossigeno fosse molto minore.

Il calcolo ha confermato questa supposizione, anzi non ha mostrato, come indicano le distanze interatomiche, alcuna notevole differenza fra i raggi di O^{2-} alla tangenza con Zr^{4+} o a quella con O' o con O'' . Gli ossigeni risultano dunque tutti isodiametrici e sono rappresentabili come delle sfere di raggio 1.25 Å.

La differenza fra la distanza $P-O'$ e quella $P-O''$ non ha alcun particolare significato fisico sicuro, poichè, dato il debole potere diffusorio del P^{5+} (numero ionico = 10) è molto difficile di stabilire con precisione la sua posizione esatta, che potrebbe quindi essere anche nel centro del tetraedro formato dai quattro ossigeni $3O'-O''$.

È tuttavia interessante notare che, assumendo come valore medio per il raggio dell'ione P^{5+} 0.29 Å (0.266 Å essendo il valore di esso alla tangenza con l'ossigeno O' e 0.312 Å quello alla tangenza con l'ossigeno O'' , dando all'uno e all'altro di questi il raggio ionico 1.25 Å) esso è inferiore a quello dato da Goldschmidt: 0.34 Å e da Pauling: 0.3 — 0.4 Å, ma con numero di coordinazione 6. Ciò corrisponde al fatto che in questa struttura il P^{5+} compare con numero di coordinazione 4, contenuto cioè in un tetraedro invece che in un ottaedro di ossigeni.

Lo zirconio, tetravalente, con numero di coordinazione 6, ha un raggio ionico molto vicino a quello dato da Pauling per lo stesso numero di coordinazione: 0.77 Å invece di 0.80 Å.

Il raggio dell'ossigeno assume un valore intermedio fra quelli dati da Vegard per i nitrati, in accordo coll'equilibrio elettrico più uniforme esistente nel reticolo di questa serie.

È interessante il numero di coordinazione 2 dell'ossigeno O' centrale.

Oltre alle buone corrispondenze fra i raggi ionici e i numeri di coordinazione, sono da notare le equidistanze, tenuto conto della diversità dei raggi ionici, tra $Zr - Zr = 4.1 \text{ \AA}$, $Zr - P = 3.443 \text{ \AA}$, e $P - P = 3.033 \text{ \AA}$ che indicano una equilibrata ripartizione degli ioni positivi nel reticolo, il che insieme alla piccola differenza di cariche fra Zr^{4+} e P^{5+} determina l'uniformità del raggio di ossigeno.

Il modello generale della struttura, che è già stato precedentemente discusso e che il calcolo ha confermato, è rappresentato nella fig. 4.

La costituzione del gruppo $P_2O_7^{4-}$, disegnato nella fig. 3, è dimostrata in perfetto accordo con l'ipotesi fatta dalla chimica sulla formula di struttura dell'acido pirofosforico. Ciò dimostra inoltre che è errata l'opinione di certi autori che considerano questo sale di zirconio come un metafosfato di zirconile $ZrO(PO_3)_2$. La struttura di questo gruppo acido, che non era mai stato studiato röntgenograficamente, rappresenta l'elemento nuovo e più interessante di questa ricerca.

La corrispondenza della curva delle intensità calcolate con quella delle osservate è soddisfacente data la complessità della determinazione contemporanea di quattro parametri indipendenti x, y, z, u :

i valori delle osservate sono stati riportati dalla microfotometria tenendo conto, per la valutazione delle intensità delle linee, non solo dell'altezza dei massimi registrati, ma anche della loro larghezza, poichè l'intensità è data dall'area della campana, e degli innalzamenti irregolari del fondo, dovuti forse a radiazioni parassite (fig. 5).

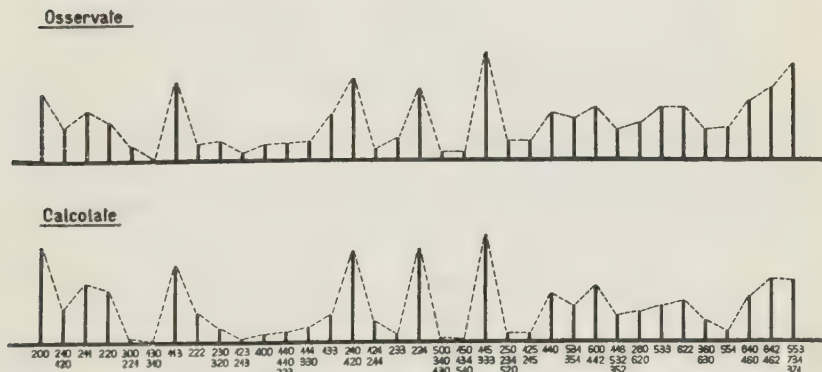


Fig. 5.

Il valore dell'intensità calcolata per la linea (553)—(731), notevolmente basso rispetto a quello della osservata, è dovuto probabilmente soltanto al forte angolo di riflessione.

Per le due prime linee (200) e (210) sono stati segnati, sulla curva delle osservate i valori apprezzati ad occhio, poichè il fondo oscuro del film non ha permesso di includerle nella microfotometria.

I calcoli delle intensità per i rimanenti sali di *Si*, *Ti*, *Sn*, *Hf*, e un'ulteriore maggiore approssimazione per quello di *Zr*, non sarebbero che l'applicazione delle conclusioni tratte per quest'ultimo, e sarebbero utili soltanto ad una più esatta determinazione dei raggi ionici di questi vari elementi nel nuovo tipo di reticolo studiato.

La presente ricerca è stata iniziata, colla collaborazione del dott. Benaglia, fin dal 1934: teniamo a ringraziarlo qui per la parte di lavoro da lui compiuto.

Zusammenfassung.

Bestimmung der Kristallstruktur der Pyrophosphate $Me^{IV}P_2O_7$ mit $Me^{IV} = Si, Ti, Sn, Zr, Hf$ zwecks Ermittlung der Konfiguration des Radikals $(P_2O_7)^{4-}$. Die Herstellung der Pyrophosphate erfolgte nach der klassischen Arbeit von Hautefeuille und Margottet (1866). Die genannten Pyrophosphate kristallisieren (neben anderen Modifikationen) kubisch; Raumgruppe: $T_h^6 - Pa\ 3$. Gitterkonstanten ($a_0, \pm 0.01 \text{ \AA}$) und berechnete Dichten ($d_{\text{ber.}}$)

SiP_2O_7	$a_0 = 7.46 \text{ \AA}$	$d_{\text{ber.}} = 3.232$
TiP_2O_7	$a_0 = 7.80 \text{ \AA}$	» = 3.106
SnP_2O_7	$a_0 = 7.89 \text{ \AA}$	» = 3.957
ZrP_2O_7	$a_0 = 8.20 \text{ \AA}$	» = 3.195
HfP_2O_7	$a_0 = 8.18 \text{ \AA}$	» = 4.278

Zahl der Moleküle in der Elementarzelle = 4.

Die einzelnen Atome befinden sich im Falle der näher untersuchten Verbindung $ZrP_2O_7 = Zr \begin{pmatrix} O' & O' \\ O' P & O' P \\ O' & O' \end{pmatrix}$ in folgenden Positionen:

Zr	in Punktlage	(a) : (000),
O''	»	(b) : $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$,
P	»	(c) : (uuu) mit $u = 0.39$
O'	»	(d) : (xyz) mit $x = 0.394; y = 0.218; z = 0.458$

Die Atomabstände betragen in dieser Struktur:

$Zr - O' = 2.018 \text{ \AA};$	$O' - P = 1.562 \text{ \AA}$
$O' - O' = 2.495 \text{ \AA}$ (berührend zu P)	$Zr - P = 3.443 \text{ \AA}$
$O' - O' = 2.494 \text{ \AA}$	$P - P = 3.033 \text{ \AA}$
$O' - P = 1.516 \text{ \AA}$	$O' - O' = 2.619 \text{ \AA}$ (berührend zu Zr)

Als Radienwerte wurden erhalten:

für O^{2-} 1.25 \AA , P^{5+} (Koordinationszahl 4) 0.29 \AA , Zr^{4+} (Koordinationszahl 6) 0.77 \AA in guter Übereinstimmung anderweitig gefundener Werte. Es wurde ferner, übereinstimmend mit de Boer's Untersuchungen über die Löslichkeit des Zr - und Hf -Phosphats und mit Goldschmidts Atomradien, für Hf^{4+} ein etwas kleinerer Atomradius gefunden als für Zr^{4+} , entgegen den Angaben von Wyckoff und Passerini, welche eine geringe Differenz in entgegengesetztem Sinne feststellten.

Bibliografia.

- Colani-Schulten, Ann. Chim. Physique (8) **12** (1907) 120; vd. Groth, Chem. Krystall. II, 789.
- Hautefeuille e Margottet, Compt. Rend. **96** (1883) 1052; **99** (1884) 789; **104** (1887) 56.
- Hüttner, Z. anorg. allg. Chem. **59** (1908) 216.; vd. Pascal, Chim. Min. V, 495.
- Hautefeuille e Margottet, Compt. Rend. **102** (1886) 1017.
- Ouvrard, C. R. **111** (1890) 177; vd. Pascal, C. M. V, 606.
- Werhling e Giraud, Compt. Rend. **85** (1877) 288; vd. Pascal, idem.
- von Hevesy e Kimura, J. Amer. chem. Soc. **47** (1925) 2541; Z. angew. Chem. **38** (1925) 775; vd. Pascal, C. M. V, 730.
- de Boer, Z. anorg. allg. Chem. **150** (1926) 211; vd. Pascal, idem.
- Knop, Annalen der Chemie **159** (1871) 36; vd. Pascal, idem.
- Goldschmidt, V. M., Trans. Faraday Soc. **25** (1929) 253.
- Pauling, L., J. Amer. chem. Soc. **49** (1927) 765.
- Wyckoff, The structure of crystals **1931**, 193.
- Passerini, Gazz. chim. Ital. **60** (1930) 762.
- de Boer, Z. anorg. allg. Chem. **165** (1927) 1; vd. Ztrblt. **1927**, II, 2049.
- Biltz, W., Raumchemie der festen Stoffe — Tabella riassuntiva.
- Mark, H., Die Verwendung der Röntgenstrahlen in Chemie und Technik, p. 393.
- James, R. W., e Brindley, G. W., Z. Kristallogr. **78** (1931) 474.

Milano — Istituto di Chimica Generale e Chimica Fisica della Regia
Università.

Ricevuto il 27 luglio 1935.

Strutture ed alterazioni di struttura di NiS e di $NiSe$.

Di G. R. Levi ed A. Baroni in Milano.

Il solfuro di nichel precipitato presenta numerose singolarità di comportamento che sono state oggetto di ricerca da parte di vari sperimentatori¹⁾ e che si sono potute spiegare in modo soddisfacente quando Thiel e Gessner²⁾ hanno riconosciuto l'esistenza di varie forme allotropiche di questo composto.

Secondo Thiel e Gessner esisterebbero tre forme allotropiche di solfuro di nichel che essi hanno indicato con α , β , γ . Il solfuro α ha l'aspetto di una massa nera spugnosa e si forma per azione del solfuro di ammonio, di fresco preparato, su una soluzione neutra di un sale di nichel se la concentrazione in ioni S^{2-} è sufficiente. In soluzione acida il solfuro α non si forma che se la concentrazione in ioni H^+ è inferiore a 0,01 N ; esso è dotato di una energica attività chimica, si ossida rapidamente per esposizione all'aria con sviluppo di calore.

Il solfuro β si forma insieme al solfuro γ quando si tratta con idrogeno solforato una soluzione di acetato di nichel acidificata con acido acetico. Si può anche preparare una miscela di solfuri contenente fino al 70% della varietà β per digestione di un precipitato ricco in α con acido acetico al di fuori del contatto dell'aria, perchè la modificazione α si trasforma in questa condizioni nella modificazione β .

Il solfuro γ è la sola varietà isolata allo stato puro. Si ottiene trattando la miscela delle tre varietà prima con acido cloridrico freddo che scioglie la forma α , poi con acido cloridrico doppio normale all'ebollizione che scioglie la varietà β . Si può ottenere anche per riscaldamento in recipiente chiuso a 100° di una soluzione di solfato di nichel 0.25 N contenente 0.025 molecole di acido solforico per litro e saturata di idrogeno solforato a 0°.

La modificazione α del solfuro di nichel è amorfa al microscopio, mentre le varietà β e γ rivelano una struttura cristallina.

Noi abbiamo voluto verificare con ricerche röntgenografiche ed elettroniche la effettiva esistenza delle tre forme allotropiche di solfuro di nichel di Thiel e Gessner e vedere se anche per il seleniuro di nichel si potesse svelare un analogo polimorfismo che non risulta da precedenti ricerche. I preparati sono stati da noi ottenuti seguendo le indicazioni

1) Baubigny, Compt. rend. **94** (1882) 961—1183—1215—1417—1473—1715; idem **95** (1882) 34; idem **105** (1887) 751. De Koninck e Ledent, Z. angew. Ch. **1891**, 202. Villers, Bull. Soc. Chim. **13** (1895) 165; Compt. rend. **120** (1895) 46. De Koninck, Compt. rend. **120** (1895) 735. Morgan e Gottelf, J. Amer. chem. Soc. **21** (1899) 494. Herz, Z. anorg. allg. Chem. **27** (1901) 390; **28** (1901) 343. Thiel e Ohl, Z. anorg. allg. Chem. **61** (1906) 396. Thiel e Geßner, Z. anorg. allg. Chem. **86** (1914) 1. Glund e Schönfelder, Ber. Ges. Kohlentechnik **1** (1923) 337. Moser, L., e Behr, Kolloid-Z. **38** (1926) 155. Dunn e Rideal, J. chem. Soc. London **123** (1923) 1242. Thorne e Patel, Z. anorg. allg. Chem. **134** (1924) 49.

2) Loc. cit.

date dai precedenti autori; il loro esame röntgenografico è stato fatto con un tubo ad anticatodo di rame e per l'esame coi raggi elettronici abbiamo usato un tubo Seemann leggermente modificato.

Il solfuro di nichel preparato per azione del solfuro di ammonio incolore su una soluzione neutra di un sale di nichel (forma α) risulta amorfo sia ai raggi X che ai raggi elettronici; inoltre i campioni conservati per più di un mese non mostrano alcuna tendenza ad una cristallizzazione spontanea.

Comportamento perfettamente analogo a quello del solfuro mostra il seleniuro di nichel che perciò potremo chiamare anche α , ottenuto per azione del seleniuro di ammonio su soluzioni neutre di sali di nichel.

Il solfuro di nichel β , ottenuto precipitando una soluzione acetica di acetato di nichel con idrogeno solforato, presenta inizialmente, sia ai raggi X che ai raggi elettronici, una cristallinità assai debole che aumenta però notevolmente col tempo e perciò meglio si può rivelare coi raggi elettronici che permettono l'osservazione continua del fenomeno di cristallizzazione. Nelle fig. 1 e 2 sono riportati i fotogrammi elettronici di questo solfuro preparato di recente (fig. 1) ed invecchiato (fig. 2) e nella tabella 1 è riportato il calcolo relativo:

Tabella I.

NiS	invecchiato		$\lambda = 0,0462$				
I	$2r$	r	$tg \alpha$	$sen \alpha$	d	$h_1 h_2 h_3$	a
mf	13.1	6.55	0.1560	0.1560	2.964	100	3.41
f	15.0	7.50	0.1785	0.1785	2.590	101	3.44
ff	25.6	12.80	0.3045	0.3044	1.516	103	3.41
md	29.8	14.90	0.3550	0.3548	1.302	202	3.44
d	35.0	17.50	0.4170	0.4166	1.110	120	3.39
md	39.8	19.90	0.4700	0.4695	0.984	300	3.41
m	44.6	22.30	0.5310	0.5302	0.872	006	3.38

a medio = 3.41.

Dai risultati delle ricerche coi raggi X e coi raggi elettronici, questo solfuro si identifica quindi col solfuro artificiale già studiato da Niels Arsen e da Jong e Willems¹⁾ a struttura tipo pirite magnetica e il cui parallelepipedo elementare contenente due molecole ha le dimensioni:

$$a = 3.42 \text{ \AA}$$

$$c = 5.30 \text{ \AA}$$

$$c/a = 1.55.$$

Anche il seleniuro di nichel, preparato in modo analogo al solfuro β , presenta una struttura che si identifica con quella del prodotto sintetico

1) Niels Arsen, Geol. Förhandl. **45** (1923) 606; Jong e Willems, Physica **7**, (1927) 74.

studiato da Oftedal e da Jong e Willems¹⁾ e cioè è cristallizzato nel sistema esagonale col parallelepipedo elementare, contenente due molecole, avente le dimensioni:

$$a = 3.66 \text{ \AA} \quad c = 5.33 \text{ \AA} \quad c/a = 1.46 \text{ \AA}.$$

Il solfuro di nichel ottenibile da soluzioni di solfato di nichel acide per acido solforico (forma γ), presenta una struttura identica a quella del solfuro naturale millerite studiato da vari autori²⁾. Nella fig. 3 è riportato il fotogramma elettronico di questo solfuro e nella tabella 2 i calcoli ad esso corrispondenti.

Tabella II.

<i>NiS</i> γ		$\lambda = 0.0357$					
<i>I</i>	<i>2r</i>	<i>r</i>	tg α	sen α	<i>d</i>	$h_1 h_2 h_3$	<i>a</i>
f	13.8	6.9	0.1643	0.1643	2.172	121	9.50
m	14.6	7.3	0.1738	0.1738	2.053	400	9.48
mf	16.8	8.4	0.2000	0.1999	1.785	140	9.44
md	20.6	10.3	0.2451	0.2450	1.456	501	9.46
m	21.8	10.9	0.2594	0.2593	1.376	600	9.53
ff	23.6	11.8	0.2810	0.2809	1.271	132	9.56
m	27.4	13.7	0.3261	0.3259	1.095	170	9.53
md	29.0	14.5	0.3450	0.3448	1.035	171	9.58
m	32.0	16.0	0.3810	0.3807	0.938	702	9.57
m	36.2	18.1	0.4310	0.4306	0.829	10 00	9.58
m	37.5	18.75	0.4466	0.4461	0.800	462	9.48
m	41.0	20.5	0.4880	0.4874	0.732	363	9.60
m	43.4	21.7	0.5170	0.5163	0.691	482	9.50
md	47.5	23.75	0.5655	0.5646	0.632	12 02	9.60
							<i>a</i> medio = 9.53.

Questo solfuro corrisponde quindi ad una struttura romboedrica; il romboedro elementare, contenente tre molecole, ha le dimensioni:

$$a = 9.6 - 9.62 \text{ \AA} \quad c = 3.15 - 3.17 \text{ \AA} \quad c/a = 0.32.$$

E' interessante osservare che il solfuro di nichel γ si trasforma abbastanza facilmente nella forma β che si deve quindi ritenere la sola forma realmente stabile a temperatura ordinaria malgrado in natura si trovi solo la prima.

Per quanto riguarda il seleniuro di nichel, la ricerca coi raggi elettronici ha permesso di stabilire l'esistenza, oltre a quella già descritta,

1) Oftedal, Z. physik. Chem. **128** (1927) 135; Jong e Willems, Physica **7**, (1927) 74; Z. anorg. allg. Chem. **170** (1928) 241.

2) Willems, Physica **7** (1927) 203; Ott, Z. Kristallogr. **63** (1926) 222; Kolk-meijer e Moesfeld, Z. Kristallogr. **80** (1931) 91.

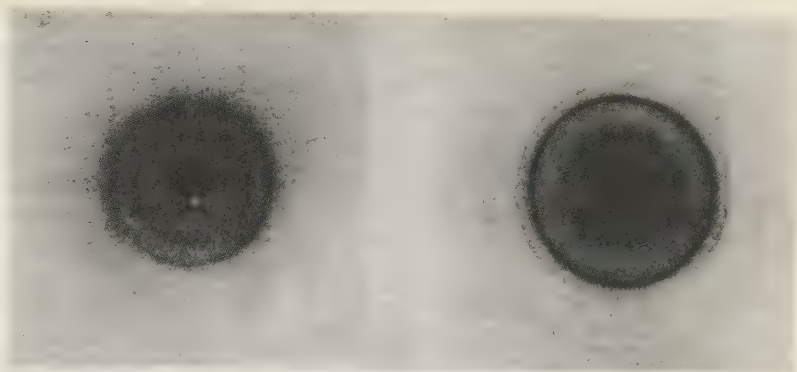


Fig. 1.

NiS preparato di fresco $\lambda = 0.0493$.

Fig. 2.

NiS invecchiato $\lambda = 0.0462$.

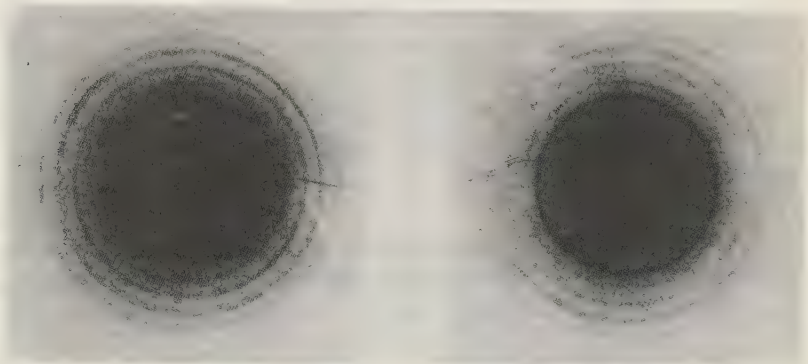


Fig. 3. NiS $\lambda = 0.0357$.

Fig. 4. $NiSe$ $\lambda = 0.0386$.

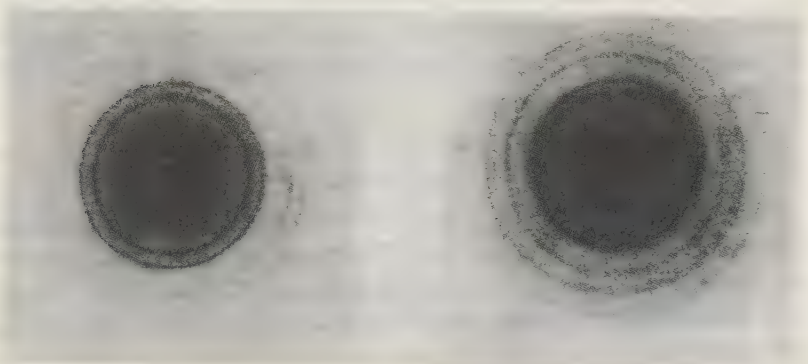


Fig. 5. $NiSe_2$ $\lambda = 0.0433$.

Fig. 6. NiS_2 $\lambda = 0.0428$.

di un'altra forma, ottenibile in condizioni identiche a quelle del solfuro γ di Thiel e Gessner, fino ad ora non conosciuta, che si trasforma però spontaneamente e molto rapidamente e completamente, p. es. in un paio d'ore, nella modificazione β . In conseguenza, a differenza del solfuro di nichel, questa varietà γ di seleniuro non si è rivelata coi raggi X ma solo coi raggi E. Nella fig. 4 è riportato il fotogramma elettronico di questo composto e nella tabella III il calcolo relativo.

Tabella III.

<i>NiSe</i> γ		$\lambda = 0.0386$					
<i>I</i>	$2r$	r	$\operatorname{tg} \alpha$	$\operatorname{sen} \alpha$	d	$h_1 h_2 h_3$	a
f	14.5	7.25	0.1726	0.1726	2.238	121	9.78
mf	17.5	8.75	0.2082	0.2082	1.853	140	9.80
md	21.6	10.8	0.2571	0.2570	1.502	501	9.88
m	22.8	11.4	0.2714	0.2713	1.421	600	9.82
ff	24.8	12.4	0.2952	0.2951	1.307	132	9.81
m	28.8	14.4	0.3431	0.3429	1.126	170	9.80
mq	33.5	16.75	0.3988	0.3985	0.969	702	9.88
m	38.0	19.0	0.4524	0.4519	0.855	10 10	9.88
m	39.0	19.5	0.4644	0.4639	0.833	462	9.86
m	43.1	21.55	0.5132	0.5126	0.754	363	9.88
md	49.7	24.85	0.5920	0.5910	0.654	12 02	9.92

a medio = 9.84.

Questo seleniuro presenta quindi una struttura romboedrica analoga a quella delle millerite; il romboedro elementare ha le dimensioni:

$$a = 9.84$$

$$c = 3.18$$

$$c/a = 0.32.$$

Tutti i preparati esaminati coi raggi elettronici sono stati ottenuti operando in ambiente di gas inerte perchè a contatto con l'aria si ha molto facilmente la formazione rispettivamente di NiS_2 e di $NiSe_2$, a struttura tipo pirite, assai facilmente riconoscibili. Nelle figure 5 e 6 sono riportati i fotogrammi ottenuti coi raggi elettronici per questi due composti quali si formano nella preparazione di NiS ed $NiSe$ in presenza d'aria.

Zusammenfassung. — Strukturen und Strukturänderung von NiS und $NiSe$.

Unter Berücksichtigung der früher an NiS gefundenen Polymorphie (siehe insbesondere die Arbeit von Thiel und Geßner [1914]) werden die verschiedenen Modifikationen des NiS und $NiSe$ auf ihre Röntgen- und Elektroneninterferenzen hin untersucht und dabei die Feststellungen gemacht:

1. γ - NiS , erhalten aus mit H_2SO_4 angesäuerten Lösungen von $NiSO_4$, ist identisch mit Millerit (rhomboedrisch; $a = 9,61 \text{ \AA}$, $c = 3,15 \text{ \AA}$, $c/a = 0,32$). Die Präparate sind von Anfang an gut kristallin.

2. β - NiS , erhalten aus mit Essigsäure angesäuerten Acetatlösungen, ist identisch mit dem üblichen synthetischen NiS (hexagonal; $a = 3,42 \text{ \AA}$, $c = 5,30 \text{ \AA}$, $c/a = 1,55$). Bei β - NiS ist zunächst die Kristallstruktur nur sehr schwach ausgebildet; die Kristallinität der Präparate wächst aber mit der Zeit und läßt sich besonders an Hand der Elektroneninterferenzen in allen Einzelphasen verfolgen.

3. α - NiS , erhalten durch Fällung mit $(NH_4)_2S$, ist amorph, ändert sich an der Luft, wird aber nicht kristallin.

4. Mittels der Elektroneninterferenzen war der spontane Übergang von γ - NiS in β - NiS , der bei gewöhnlicher Temperatur nach von Fall zu Fall verschiedener Zeit (Maximum einige Tage) eintritt, zu beobachten.

5. $NiSe$ zeigt dasselbe Verhalten wie NiS : α - $NiSe$ ist ebenfalls amorph, β - $NiSe$ ist identisch mit dem üblichen synthetischen $NiSe$ (hexagonal; $a = 3,66 \text{ \AA}$, $c = 5,33 \text{ \AA}$, $c/a = 1,46$), wobei auch hier mit der Zeit die Kristallinität zunimmt. γ - $NiSe$ (nur mit Elektronenstrahlen nachzuweisen) hat eine zum Millerit analoge rhomboedrische Form ($a = 9,84 \text{ \AA}$, $c = 3,18 \text{ \AA}$, $c/a = 0,32$); γ - $NiSe$ wandelt sich spontan in β - $NiSe$ um und zwar sehr viel schneller und nach kürzerer Zeit (nach einigen Stunden) als γ - NiS in β - NiS .

Alle hier erwähnten Präparate müssen unter Luftabschluß hergestellt werden, da sonst NiS_2 bzw. $NiSe_2$ entstehen, deren Interferenzen als die einer Pyritstruktur leicht in den Diagrammen erkannt werden.

Ricevuto il 27 luglio 1935.

(Contribution from the School of Chemistry and Physics and the School of Mineral Industries of The Pennsylvania State College.)

Crystal Studies on certain *p*-Toluene-Sulfonamides.

I. Nitrogen-Substituted Sulfonanilides¹).

By G. H. Young with W. J. Keith and A. P. Honess.

Among the numerous series of organic compounds which lend themselves readily to crystallographic investigation the *p*-toluene-sulfonanilides and sulfontoluidides have received surprisingly little attention. With few exceptions these compounds are stable solids at room temperatures, may be prepared in satisfactory yield by a series of relatively simple reactions, and crystallize readily from a variety of the usual organic solvents, in which they are uniformly quite soluble. In this paper are presented the results of a study of several *p*-toluene-*N*-alkyl-sulfonanilides. Work now in progress with the alkylated ortho, meta and para sulfontoluidides will be described later.

Macro-crystals were obtained by saturating the solvent near its boiling point, decanting from the initial dendritic deposit which separates as the hot solution cools to room temperature, and allowing the slow evaporation of the solvent to cause crystal formation and growth during 24 hours in the cold. (Refrigerator temperatures varied from 10° to 14° C.) While over-growth or partial re-solution occasionally took place due to sudden temperature changes beyond control, most crystal deposits were quite free from parasitic crusts, blurred edges and corroded faces. Goniometric measurements represent the average on never less than three crystals, and usually five, selected from different crystallizations. Agreement in all cases was satisfactory.

In making the arbitrary selections of orientation and unit forms we were governed both by the usual conventions of choice and the desire to carry pronounced features constant through the homologous series. Thus with these and similar compounds investigated we find a pronounced tabular development on the pinacoid *a* (100), with cleavage usually perfect on this face. Accordingly, our choice between pinacoids in all the monoclinic crystals has been to call the cleavage pinacoid *a* (100), unless other considerations dictate a different orientation.

1) On account of the death of Professor Keith on September 1st, 1934, the work here described was completed and the manuscript prepared under the direction of Dr. A. P. Honess.

Regarding methods of calculation, we have wherever possible employed solid angles from pinacoids to unit domes and prisms for the axial ratios; less frequently plane angles on pinacoidal faces have been used. We have not hesitated to make use of zonal relationships in determining indices for forms other than those arbitrarily assigned.

***p*-Toluene-sulfon-*N*-isopropyl-anilide.**

Preparation of this compound has been previously announced by this laboratory¹.

Crystallized from 1 : 1 ethanol-ethyl acetate, the compound deposits in the form of colorless monoclinic plates tabular on the orthopinacoid *a* (100). The other forms occurring are the prism *p* (110), the basal and clinopinacoids *c* (001) and *b* (010), the clinodome *q* (011), and a positive orthodome *x* ($\bar{2}01$). Cleavage on *a* (100) is perfect. The compound exhibits parallel extinction on *a* (100) and *c* (001), oblique extinction on *b* (010). Results of the crystallographic study may be summarized as follows:

Crystal class: Monoclinic-prismatic.

Axial ratios: $a : b : c = 1.6700 : 1 : 0.9020$.

$\beta = 66^\circ 51'$.

Table of Angles.

	observed	calculated
100 : 001	$66^\circ 51'$	*
100 : 110	$56^\circ 47'$	*
001 : $\bar{2}01$	$59^\circ 55'$	$60^\circ 2'$
Plane angle <i>r</i> on <i>a</i> (100)	$42^\circ 3'$	*

Gnomonic and orthographic projections, showing general habit and relative development of forms, are presented in Figure 1.

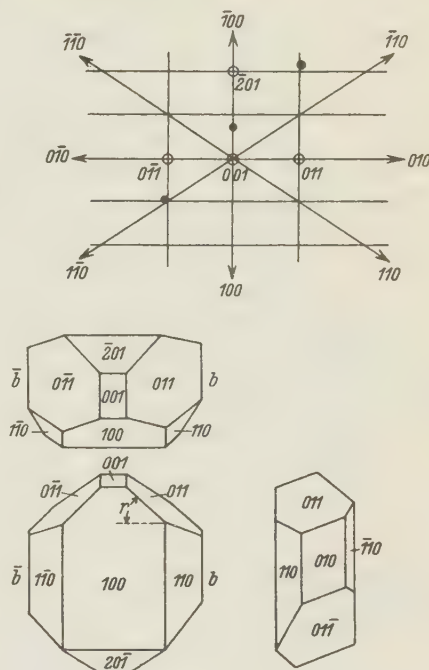


Fig. 1.

1) Young, J. Amer. Chem. Soc. **56** (1934) 2167.

***p*-Toluene-sulfon-*N*-*n*-butyl-anilide.**

This compound was first prepared by von Braun and Murjahn from *n*-butyl aniline and *p*-toluene-sulfonyl chloride²). Prepared in this laboratory from *n*-butyl bromide and *p*-toluene-sulfonanilide, the compound crystallizes in two allotropic forms. It deposits from hot methanol solution in the form of orthorhombic plates, from 1 : 1 ethanol-ethyl acetate as thick monoclinic tablets. A tightly stoppered vial containing several crystals of both types was examined after several months' standing at room temperatures; the monoclinic variant was found to have undergone progressive decomposition. Under the microscope this degradation appeared to lead to the formation of dendritic needles with complete break-down of the macro-tablets. The orthorhombic variant remained unchanged, indicating this to be the stable modification. The phenomenon is being studied further.

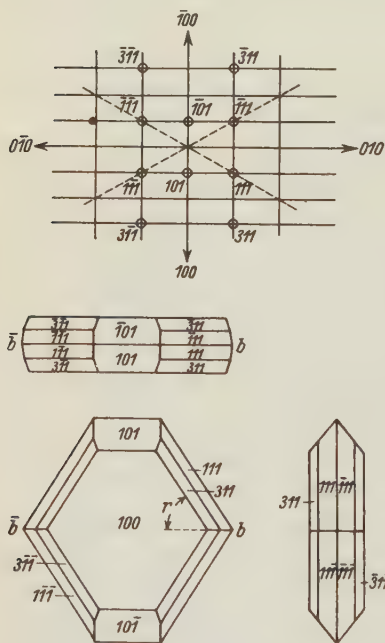


Fig. 2.

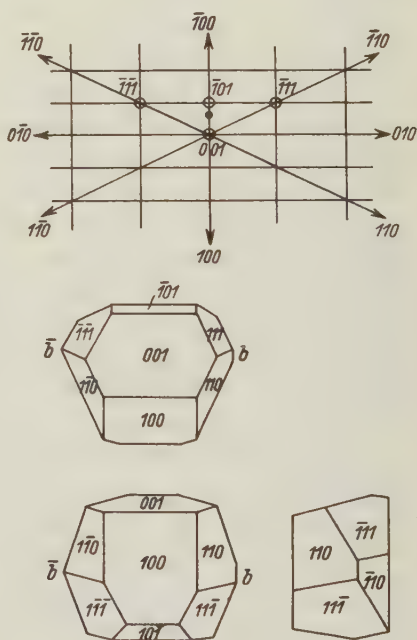


Fig. 3.

Orthorhombic Modification.

Crystals are tabular on the macropinacoid a (100); other forms developed are the macrodome r (101) and the pyramids m (111) and x

2) v. Braun and Murjahn, Ber. dtsh. chem. Ges. 59 (1926) 1204.

(311). The brachy and basal pinacoids do not occur. Cleavage on *a* (100) is perfect. The plane of extinction parallels the intersection of the pyramid faces when incident along the *b* axis, and parallels the symmetry planes on *a* (100). Crystallographic data are as follows:

Crystal class: Orthorhombic-bipyramidal.

Axial ratios: $a : b : c = 2.1024 : 1 : 1.5697$.

Tables of Angles.

	observed	calculated
100 : 101	51° 54'	*
100 : 111	67° 28'	
101 : $\bar{1}$ 01	76° 38'	76° 12'
100 : 311	58° 31'	
Plane angle <i>r</i> on <i>a</i> (100)	57° 30'	*

Gnomonic and orthographic projections are shown in Figure 2.

Monoclinic Modification.

The zone normal to the symmetry plane is complete. Forms developed are the ortho and basal pinacoids, *a* (100) and *c* (001), the positive orthodome *r* ($\bar{1}$ 01), the prism *p* (110), and the monoclinic pyramid *w* ($\bar{1}$ 11). Cleavage on *a* (100) is perfect. The compound exhibits parallel extinction on *a* (100), oblique extinction incident along the *b* axis and over the prism intersection. Crystallographic data are as follows:

Crystal class: Monoclinic-prismatic.

Axial ratios: $a : b : c = 2.1510 : 1 : 0.8895$.

$\beta = 73^\circ 52' 30''$

Table of Angles.

	observed	calculated
100 : 001	76° 52' 30''	*
100 : 110	64° 29' 30''	*
$\bar{1}$ 00 : $\bar{1}$ 01	81° 57'	*

Satisfactory signals could not be obtained from faces of the form *w* ($\bar{1}$ 11); its indices were tentatively established by zonal relationships. Gnomonic and orthographic projections are shown in Figure 3.

p-Toluene-sulfon-*N*-sec-butyl-anilide.

Preparation of this compound has been previously announced¹. Crystallized from hot methanol solution, the crystals deposit as thick monoclinic plates tabular on the basal pinacoid *c* (001). Other forms present are the orthopinacoid *a* (100), the monoclinic pyramid *w* ($\bar{1}$ 11), and the prism *p* (110). No distinct cleavage was observed. The compound

1) Young, J. Amer. Chem. Soc. **56** (1934) 2467.

exhibits parallel extinction on *a* (100), oblique extinction incident along the *b* axis. Crystallographic data are as follows:

Crystal class: Monoclinic-prismatic.

Axial ratios: $a : b : c = 2.2390 : 1 : 2.8161$

$\beta = 71^\circ 21' 18''$.

Table of Angles.

	observed	calculated
100 : 001	$71^\circ 21' 18''$	*
100 : 110	$64^\circ 47'$	*
001 : 111	$79^\circ 33'$	$79^\circ 35'$
001 : 110	$97^\circ 21'$	*
111 : 110	$17^\circ 46'$	

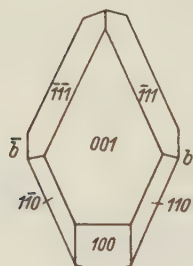
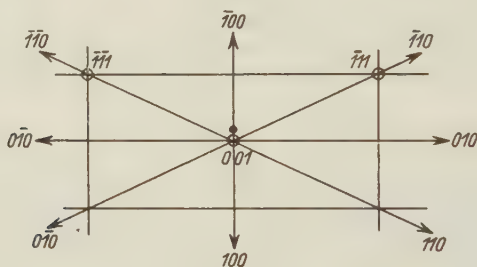


Fig. 4.

Gnomonic and orthographic projections are shown in Figure 4.

State College, Pennsylvania.

Received 19 August 1935.

Das Mischkristallproblem und Untersuchungen von $Na/AgCl$ - und $Tl/CsCl$ -Mischkristallen mit Al - und Cr -Röntgenstrahlung.

Von H. O'Daniel in München.

Da diese Arbeit in unmittelbarem Zusammenhang steht mit einer vorläufigen Veröffentlichung in den Fortschr. Min. Kristallogr. Petr. **19** (1935), die schon wesentliche Punkte vorausnimmt, sei besonders darauf verwiesen. Außerdem wird die experimentelle Veröffentlichung in Z. Kristallogr. **88** (1934) noch in einigen Punkten ergänzt.

Es erschien uns vor allem anderen wichtig zu sein, gerade die Überlegungen, die wir in der früheren Arbeit bereits darlegten, zur Grundlage nicht nur weiterer theoretischer Betrachtungen zu machen, soweit hierfür von seiten der Kristallographie die Möglichkeit besteht, sondern auch diese Überlegungen als richtungweisend zu betrachten für das vorwärtstreibende Experiment.

Die Kristalle, die wir für unsere Untersuchungen brauchten, wurden nach der sogenannten Kyropoulos-Methode (40) hergestellt. Dabei werden die eingewogenen Salze in unglasierten Porzellantiegeln geschmolzen, und aus dieser Schmelze werden bei Temperaturen, die etwas höher als der Schmelzpunkt liegen, Einkristalle gezogen mit Hilfe eines dünnen, unten geschlossenen Al_2O_3 -Rohres, das während des Experiments innen durch einen rasch fließenden CO_2 -Strom gekühlt wird. An der Spitze dieses gerade in die Schmelze tauchenden Rohres setzen sich zunächst radialstrahlig in einer Halbkugel Kristalle an. Bei einem Durchmesser von etwa 10 mm dieser Halbkugel wird sie mit Hilfe einer Hebevorrichtung aus der Schmelze herausgezogen, bis sie nur noch mit einer möglichst kleinen Fläche die Schmelze berührt. Hierauf wächst in den meisten Fällen ein Einkristall weiter, dessen Durchmesser man mit einiger Geschicklichkeit bis zu 20—25 mm bringen kann und dessen Länge durch allmähliches Herausziehen ebenfalls 20—25 mm erreicht.

Die Kristalle gehören nun bekanntlich praktisch nie Idealkristallen, sondern stets Realkristallen an, d. h. Kristallen mit z. B. Fehlerstellen im Sinne Smekal's oder mit Beimengungen in unserem Falle. Wenn wir nun entsprechend unseren allgemeingültigen physikalischen Vorstellungen auch für diese Mischkristalle voraussetzen, daß sie in ihrem Feinbau, zumal in bezug auf die in ihnen vorhandenen Fremdionen, den Zustand des niedrigsten Energieniveaus zum wenigsten anstreben, so wird dieser Zustand einzig und allein durch eine geordnete Atom- oder Ionenverteilung dargestellt werden. Denn genau so, wie die Gitterenergien (oder die Kohäsionskräfte), sobald wir den Schmelzpunkt einer Schmelze oder den Sättigungspunkt einer Lösung unterschreiten, oder, sobald wir den Übergang aus dem amorphen in den kristallisierten Zustand beobachten, regelmäßige Platzbesetzungen in einem Gitter er-

zwingen, werden sie bestrebt sein, isomorph beigemengte Ionen auf unter sich und im Gitter regelmäßige Plätze zu drängen.

Daß natürliche Kristalle im weiteren Sinne dieser Ausführungen also fast ausnahmslos dieses niedrigste Energieniveau in ihrem Aufbau nicht erreicht haben dürften, das heißt: daß ihre Zustandsform noch nicht die bezüglich ihres Gitters stabilste ist, dürfte nach dem früher Gesagten und nach dem noch Folgenden zum wenigsten sehr wahrscheinlich sein. Ebensowenig wie bei den künstlichen Mischkristallen — mit Ausnahme der metallischen Mischphasen, von denen noch die Rede sein wird — sind jedenfalls bisher »Ordnungen« in natürlich vorkommenden Mineralien festgestellt worden, die ja fast ausnahmslos in mehr oder weniger weitem Sinne isomorph beigemengte Bestandteile enthalten, und bei denen der Einbau dieser Beimengungen mit größter Wahrscheinlichkeit unregelmäßig ist, was wohl durch die Strukturanlage der meisten Mineralien selbst und durch die besonderen Umstände der jeweiligen Bildungsbedingungen bedingt sein wird. Es ist auch unwahrscheinlich, daß hier solche »Ordnungen« so bald festgestellt werden, es sei denn, daß die in der Z. Kristallogr. 88(1934) beschriebene Methode sich als geeignet erweisen sollte, bei der Untersuchung künstlicher Kristalle, wie auch einfach gebauter, natürlicher Kristalle mit Vorteil angewandt zu werden. (Die Feststellungen von Laves u. Nieuwenkamp (36—39) über zweidimensionale Überstrukturen erfahren bisher eine rein gittergeometrische Erklärung. Diese Überstrukturen verdanken ihre Existenz nicht geordneten Fremdionen!) Bei komplizierteren Gittern, wie den Silikatgittern, dürften die gitterenergetischen Verhältnisse ebenso kompliziert werden, so daß die »ordnungsliebenden« Energien klein sind gegenüber den bestimmenden Gitterenergien, wodurch sie nicht mehr recht zur Wirkung kommen können. Die eben erwähnten Bildungsbedingungen der Mineralien sind nämlich, gleich welcher Phase sie angehören, einer — dies sei einmal angenommen — von vornherein erstrebten Ordnung in fast keinem Falle günstig, wenn man an das Kristallwachstum als einen sukzessiven, schichtmäßigen Anlagerungsvorgang zuerst an den spontanen Keim, später an den allmählich wachsenden Kristall denkt, und zwar wachsend aus Zubringerlösungen, die ihre Mikrozusammensetzung ständig ändern. Denn notwendig erscheint uns für eine Ordnung eine mehr oder weniger lange Temperung: daher scheiden Mineralien hydrothormaler Entstehung von vornherein aus, während von den pneumatolytisch oder magmatisch gebildeten Mineralien nur einige wenige in Frage kämen, wie z. B. der Olivin als ein in obigem Sinne noch verhältnismäßig einfaches Silikat. Doch bei vielen komplizierteren

Silikatgittern, wo wir es mit »Lückengittern« zu tun haben, deren kontinuierliche Periodizität regelmäßige »Lücken« aufweist, im Gegensatz z. B. zum Kochsalzgitter, dürfte einer Regelung beigemengter Fremdbestandteile der Umstand wenig förderlich sein, daß diese Bestandteile durch »Einlagerung« eben häufig die Möglichkeit haben, in den »Lücken« unterzukommen, ohne die primäre Gitterenergie in sich wesentlich zu stören. Zwar werden sie die energetischen Verhältnisse im Wirtgitter nicht vereinfachen, doch ihre Eigenenergie wird nicht zu einer Regelung ausreichen, da die notwendige Wechselwirkung nicht vorhanden ist, die dann zwischen den Ionen des Wirtgitters und den isomorph eintretenden Ionen auftritt, wenn letztere sich verdrängend betätigen, d. h. wenn sie einen schon für eine normale Besetzung vorgesehenen Platz für sich beanspruchen (»Substitution«). Dies ist ein Fall engerer Isomorphie, der auch für den z. N. *Ni*-haltigen Olivin gilt, wo das *Ni* den *Mg*-Platz besetzt (oder in viel stärkerem Maße noch das zweiwertige *Fe*), bei dem wir aber die in der früheren Arbeit angeführten Verhältniszahlen, inkl. der Toleranz, als Voraussetzung für eine »Ordnung« ansehen müssen. (Für diesen Fall echter Isomorphie gilt natürlich Vegards Additivitätsgesetz, während es für den Fall einer »Lücken«besetzung durch mehr oder weniger isomorphe Bestandteile keine Anwendung finden kann.) Abseits dieser Verhältniszahlen ist eine Ordnung nach unseren Vorstellungen nicht denkbar, es sei denn, daß jene Zweidimensionalität sich nicht nur gittergeometrisch, sondern auch chemisch-isomorph als möglich erweisen sollte (siehe auch weiter unten).

Untersuchungen, die sich mit solchen natürlichen Mineralien beschäftigen, sollen der Vollständigkeit halber und weil sie auch das besondere Interesse des Kristallographen verdienen, später vorgenommen werden, wenn auch mit einer befriedigenden Ausbeute im Sinne dieser Arbeit nach den obigen Überlegungen zur schwer zu rechnen sein wird.

Hier muß ja zunächst einmal der Versuch gemacht werden, die Verhältnisse an möglichst einfachen heteropolaren Substanzen einer Klärung näher zu bringen, an Substanzen, von denen man von vornherein hoffen durfte, daß sie im Laboratorium experimentell verhältnismäßig leicht herzustellen seien — was sich aber später leider nicht bestätigte —, und die zumal der Anforderung entsprechen, daß in ihnen isomorph eingeführte Bestandteile energetisch voll zur Wirkung kommen dadurch, daß sie Gitterpunkte, und nicht nur Lücken für sich beanspruchen. Hierfür die günstigsten Verhältnisse bieten die Halogenide mehrerer Alkalien und einwertiger Schwermetalle.

Die aus der Schmelze gezogenen Kristalle werden nun, wie schon an anderer Stelle mitgeteilt wurde, lange getempert.

Jetzt erhebt sich noch die nicht unwichtige Frage, ob man nach diesem Tempern langsam abkühlen oder abschrecken soll. Beim Abschrecken würden die jeweiligen Lagen fixiert werden, die die Ionen bei ihrer »Wanderung« im letzten Augenblick einnahmen. Diese brauchen jedoch noch nicht notwendig die korrekt geregelten zu sein, wenn sie ihnen auch bereits sehr benachbart sein werden; denn die diskreten, diskontinuierlichen Schwingungen der Partikel um ihre Ruhelage bei Temperaturen nahe dem Schmelzpunkt werden verhältnismäßig groß sein, so daß leicht Zustände noch nicht völlig zum Ausklingen gekommener Bewegungen festgehalten werden können. Beim langsamen Abkühlen dürften sich jedoch die Verhältnisse wesentlich günstiger gestalten, weil die Schwingungen um die durch die energetischen Verhältnisse vorausbestimmte Ruhelage allmählich immer kleiner werden und zuletzt dieser Punkt durch das Fremdion fixiert wird. Sollte dieses sich bei der Temperatur, bei der die Amplitude seiner Schwingung zum ersten Male endgültig kleiner wird als ein bestimmter Grenzwert, zufällig an einem Nachbarplatz befinden, so wird in diesem Augenblick die »Ordnungsenergie« des Gitters als Folge der eintretenden Spannung plötzlich ansteigen und dadurch zum letzten Male den notwendigen Schwellenwert überschreiten, d. h. das Ion wird in seinen richtigen Bereich einspringen und nun nur noch innerhalb der Gitterdimension um den bereits »geordneten« Gitterpunkt schwingen und ihn also nach dem praktischen Abklingen der Temperaturbewegung richtig besetzen. Jener Grenzwert beträgt z. B. beim *NaCl*-Typ $a/4\sqrt{2}$ oder beim *CsCl*-Typ $a/2$, als der Hälfte des kleinsten Gitterabstandes zweier, für unseren Fall nur im Sinne des Ladungszustandes gleichartiger Ionen voneinander.

Daß im Gegensatz zu unseren ungeheuer schnell wachsenden Kristallen die aus Lösungen oder Schmelzen langsam wachsenden Kristalle wohl eher eine »Mosaikordnung«¹⁾ zeigen könnten, kann nicht ohne weiteres von der Hand gewiesen werden, wenn auch eine korrekte Ordnung der Anteile untereinander nicht allzu wahrscheinlich sein wird. Doch mögen die Verhältnisse bereits stärker nach dem geordneten Zustand hin tendieren. Vielleicht werden zur Klärung dieser Frage einmal eingehendere Überlegungen und Untersuchungen über die »Schichtkristalle« beitragen können.

1) Siehe Fortschritte 19 (1935) 51.

Die wenigen, genau festgelegten Möglichkeiten korrekter Ordnung unter Beibehaltung des Gittertyps, die wir formelmäßig in der früheren Arbeit bestimmen konnten, sind der Idealfall, von dem eine geringe Abweichung bei höheren Ordnungen, z. B. bei 1 : 124 oder 5 I, noch nicht einer korrekten Ordnung hinderlich zu sein braucht. Nach den modernen Auffassungen ist es durchaus denkbar, daß auch ein Kristall mit einem »Massendefizit« geordnet sein wird, d. h. daß bei einem Verhältnis von z. B. 1 : 120 die vier offenen Plätze nicht etwa unbedingt von der Wirtsubstanz als Lückenbüßer besetzt werden müßten, um dem Kristall Stabilität zu geben; vielmehr können diese Plätze auch ohne Besetzung als »Löcher« im Realkristall bleiben.

Sinn und Zweck dieser Arbeit kann es nicht sein, auf die schon weit gediehenen Vorstellungen und Definitionen der Mischkristalle, Überstrukturphasen und metallischen Verbindungen gewöhnlicher Art oder nach der Hume-Rotheryschen Regel in der Metallphysik einzugehen; sie seien nur kurz mit unseren Vorstellungen verglichen.

Die Metallographie ist in ihrer Formulierung einer Überstruktur bei den Substitutions-Mischkristallen, um die es sich hier nur handelt, nicht so streng, wie es in unserem Falle für nötig erachtet wurde. Wie bereits erwähnt, sind in der Metallphysik eine Reihe von streng geordneten Mischphasen bekannt und beschrieben, die wir von unserem Standpunkt zunächst einmal einzuschränken geneigt sind.

Daß das Tammannsche $n/8$ -Molgesetz keine eigentliche Überstruktur in unserem Sinne ergibt, zeigten wir ebenfalls in der früheren Arbeit. Selbst bei $4/8$ Mol, also bei einem Verhältnis von 1 : 1 würde das Gastion bei einem raumzentrierten Gitter und beim Anstreben des absolut geordneten Zustandes nur die Raumzentrierung besetzen können, und das Resultat wären je zwei einfach primitive Gitter mit dem ursprünglichen Identitätsabstand. Oder bei einem einfach primitiven Gitter würden bei demselben Verhältnis auf den primären Gittergeraden genau abwechselnd die beiden Ionenarten sich anordnen, und das Resultat wären hier je zwei vierfach primitive, d. h. flächenzentrierte Gitter mit dem doppelten Identitätsabstand. Auf diese Art ließe sich wohl eine ganze Reihe von korrekten Ordnungen konstruieren, doch nur unter Preisgabe des primären Gittertyps.

Es seien einige Beispiele gewählt:

Als Überstrukturphase wird $AuCu$ beschrieben (Fig. 1), und zwar besetzen in einem tetragonal verzerrten, kubisch-flächenzentrierten Gitter Au die Punkte $(000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$, Cu $(0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}0\frac{1}{2})$, wobei dieses Beispiel augenfällig die Symmetrierniedrigung durch die richtungsverschiedene Ebenenbelastung demonstriert. Dieses

Gitter kann nun auch beschrieben werden als tetragonal raumzentriertes mit der Kantenlänge $a/2 \cdot \sqrt{2}$. Dann fällt es in der Beschreibung mit einem anderen, diesmal kubischen Beispiel zusammen: *CuPd*, dessen Punktlagen $(000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ sind (Fig. 2). Wenn man es nun auch bei den Metallen mit einer ausgesprochen anderen Bindungsart zu tun hat, so würden wir uns u. E. nur eines Formfehlers gegenüber der bisher in der Metallographie gebräuchlichen Terminologie und keines prinzipiellen Fehlers schuldig machen, wenn wir, wenigstens für unseren Fall, diese beiden »Überstruk-

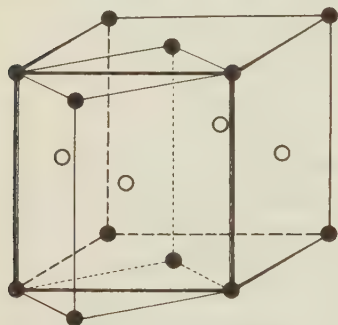
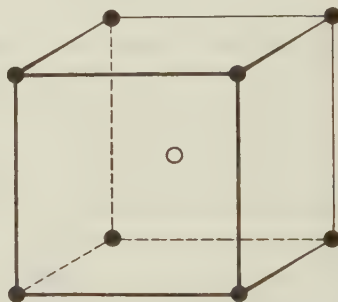
Fig. 1. *AuCu*-Gitter.● *Au*: $000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0$.○ *Cu*: $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}$.tetragonal-raumzentrierte
Zelle mit $a/2 \cdot \sqrt{2}$.

Fig. 2.

CuPd-Gitter oder *CsCl*-Gitter.● *Cu* oder *Cs*: 000 .○ *Pd* oder *Cl*: $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$.

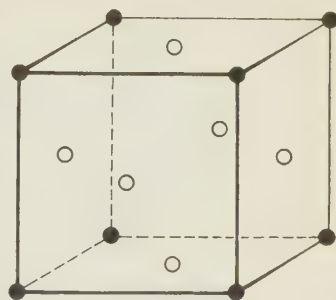
turen« (*AuCu* mit der tetragonalen Einschränkung) synonym setzten mit dem *CsCl*-Typ, wie es bei *FeAl* u. a., wie es sogar bei regellosen Gittern dieses Typs, *AgZn*(β) als Beispiel, gebräuchlich ist. Da wir nun das *CsCl*-Gitter nicht als Übergitter, sondern als das Gitter einer heteropolaren Verbindung anzusprechen gewöhnt sind, würden wir in Analogie für die obengenannten Beispiele ebenso richtiger den Begriff der »metallischen Verbindung« wählen.

Die regelmäßige Atomverteilung allein, die bei ihnen vorliegt, würde also nicht dazu berechtigen, von einer Überstruktur im korrekten Sinne zu sprechen. Denn genau so, wie auf Grund der Raumzentrierung durch das *Cl* im *CsCl*-Gitter die eingeschobenen, ungleichwertigen Ebenen durch Interferenz das Auftreten neuer Linien (»Überstrukturlinien!«) bedingen gegenüber dem gleichwertig raumzentrierten Gitter eines reinen Metalls z. B., so treten im *CuPd*-Gitter dieselben Linien auf, nur wird ihre Intensität, durch den Atomfaktor beeinflusst, eine andere sein.

Hierher gehört auch noch die eine der regelmäßigen Atomanordnungen bei *NaTi*, die ein einfaches raumzentriertes Gitter bildet, während eine andere von doppelter Kantenlänge mit zwei ineinandergestellten Diamantgittern (Koordinatenanfang: 000 und $00\frac{1}{2}$) beschrieben werden kann.

Oder wählen wir noch ein anderes Beispiel: *AuCu₃* (Fig. 3). Hier bedingt die geordnete Atomverteilung in einem flächenzentrierten Gitter keine augenfällige

Symmetrierniedrigung, weil die Ebenenbesetzung in allen Richtungen gleichmäßig ist. Beschreibungsmäßig bleibt hier die Möglichkeit, von einem einfach-primitiven *Au*-Gitter und drei als Flächenzentrierungen hineingesetzten *Cu*-Gittern zu sprechen, wobei die andersatomigen Flächenzentrierungen, in Analogie zum eben besprochenen *CsCl*-Typ, nicht mehr zur vollständigen Auslöschung der ungeraden Ordnungen von (100) und (110) führen gegenüber einem reinen Metallgitter, sondern ihr Auftreten mit schwachen Intensitäten bedingen. Ein korrespondierendes Beispiel bei den heteropolaren Verbindungen ist bisher nicht bekannt. — Auch hier aber erachten wir es nicht für nötig, von Überstruktur zu sprechen, sondern eher wie oben von einer »Verbindung«, ein Ausdruck, den auch Vegard in einer soeben erschienenen Arbeit über das System *Au* — *Cu* in Z. Kristallogr. 89, Heft 6, wählt, im Gegensatz zu Dehlingers zusammenfassender Arbeit im I. Bd. der Metallphysik von G. Masing, die uns als modernste Arbeit für unsere Diskussion zur Grundlage diene.

Fig. 3. *AuCu*₃-Gitter.● *Au* : 000. ○ *Cu* : $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ (↑).

Auch M. v. Laue spricht sich schon früh in einer Erwiderung an Tammann¹⁾ für die »chemischen Verbindungen« aus, die »dann jedoch eigentlich keine Mischkristalle mehr sind«.

Auch die übrigen von Dehlinger angeführten Beispiele für Atomordnungen (*Fe*₃*Al*, *Cu*₃*Al* in Gittern, die für *Al* flächenzentriert sind und für 3 *Cu*, mit einem Koordinatenanfang von 00 $\frac{1}{2}$, der Punktbesetzung des Fluorit-Typs entsprechen; analog *Cu*₂*MnAl*: *Al* flächenzentriert, *Cu*₂*Mn*-Fluorit-Typ.

PtCu in einer kubischen und in einer durch ungleichmäßige Ebenenbesetzung rhomboedrisch verzerrten Modifikation) widersprechen nicht einer Auffassung als metallische Verbindungen, wenigstens nicht in ihrer Gitteranalogie zu den heteropolaren Verbindungen, und damit würde ein möglicher Einwand hinfällig, daß bei den Metallgittern auch andere Verhältniszahlen »Überstrukturen« zulassen als die von uns vorausgesetzten 1:7, 1:26, 1:63, usw. Im übrigen zeigen die von Dehlinger angeführten Überstrukturen alle eine Raumgruppen-Symmetrierniedrigung, und bei komplizierten Verhältnissen von z. B. 2:7 (*Sb*₂*Tl*₇) dazu eine zwangsläufige Vergrößerung der Basis, um das Gitter beschreiben zu können.

Wir können also aus der Metallphysik nur die Feststellung übernehmen, daß »Ordnungen« in Mischkristallen auftreten, während wir unsere Anforderungen an die Mischungsverhältnisse strenger zu formulieren geneigt sind. Sicher besteht ein Gegensatz zwischen z. B. dem geordneten *AgZn* (β') und dem ungeordneten *AgZn* (β) oder anderen Metallverbindungen im Verhältnis 1:1. Doch möchten wir glauben, daß diese ungeordneten Zustände einfacher Zusammensetzung 1:1 oder 1:3 u. ä. nicht das niedrigste Energieniveau dieser Verbindung, daß

1) Ann. Physik 78, S. 176, Zusatz bei der Korrektur.

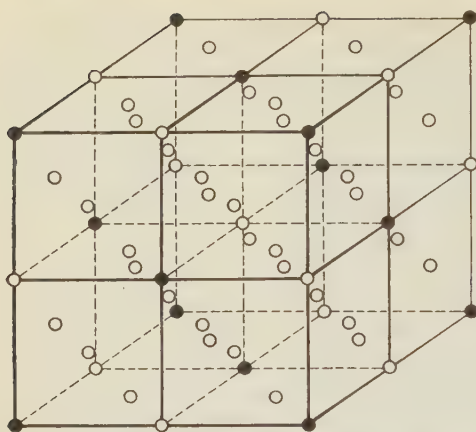


Fig. 4. Flächenzentriertes Übergitter mit 2 I. (Verhältnis 4 : 28.)

- Punktbesetzung des Wirtgitters mit 4 I. ● Punktbesetzung des Gastgitters mit 2 I.
8 Teilgitter mit je $4 \cdot \frac{1}{8} \bullet + (4 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2}) \circ$.

sie also noch nicht die stabilste Modifikation darstellen, und daß sie als Zeichen für diesen inneren Spannungszustand z. B. eine Spannungsdoppelbrechung zeigen würden, wenn die normale optische Untersuchung als empfindlichste Methode auf die opaken Metalle Anwendung finden könnte. Diesen Spannungszustand möchten wir jedenfalls mit Abstand über den wohl in jedem »Realkristall« auftretenden stellen.

Wir halten also trotz

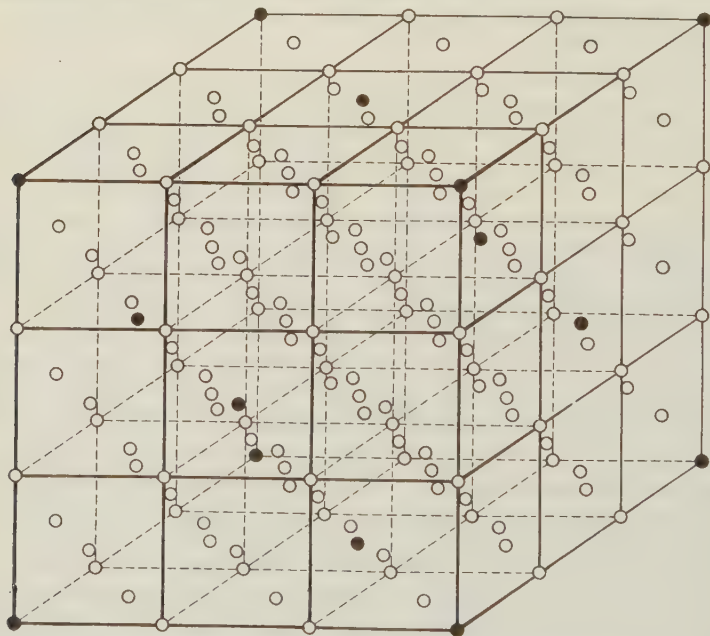


Fig. 5. Flächenzentriertes Übergitter mit 3 I. (Verhältnis 4 : 104.)

- Punktbesetzung des Wirtgitters mit 4 I. ● Punktbesetzung des Gastgitters mit 3 I.
8 Teilgitter mit je $1 \cdot \frac{1}{8} \bullet + (7 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2}) \circ$, 6 Teilgitter mit je $1 \cdot \frac{1}{2} \bullet + (8 \cdot \frac{1}{8} + 5 \cdot \frac{1}{2}) \circ$, 13 Teilgitter mit reiner ○ Punktbesetzung.

der andersartigen metallographischen Vorstellungen die von uns in der früheren Arbeit angenommenen, wenigen Verhältniszahlen für die, zum wenigsten, wahrscheinlichste Voraussetzung für eine streng geordnete Überstruktur im engeren Sinne, d. h. also Überstruktur ohne Herabsetzung der Gittersymmetrie, inkl. der Punktsymmetrie, bei zwangsläufiger Vergrößerung der Basis, wobei wir uns bewußt sind, daß eine Punktsymmetrie-Erniedrigung auch bei uns in Erscheinung tritt, doch mitbestimmend wohl nur bei kleinem Verhältnis, also 1 : 7, während dieser Einfluß mit dem Wachsen der Verhältniszahl in der 3. Potenz abnimmt, also sehr rasch verschwindend wird. (Siehe Fig. 4 u. 5.)

Punktbesetzungen einer flächenzentrierten Überstruktur:

mit 2 I:	8 Teilgitter	mit je $\frac{4}{8} \bullet + 3\frac{1}{2} \circ$.
» 3 I:	8	» » $\frac{1}{8} \bullet + 3\frac{7}{8} \circ$,
	6	» » $\frac{1}{2} \bullet + 3\frac{1}{2} \circ$,
	13	» rein \circ .
» 4 I:	32	» mit je $\frac{1}{8} \bullet + 3\frac{7}{8} \circ$,
	32	» rein \circ .
mit 5 I:	8	» mit je $\frac{1}{8} \bullet + 3\frac{7}{8} \circ$,
	6	» » $\frac{1}{2} \bullet + 3\frac{1}{2} \circ$,
	111	» rein \circ .
mit 6 I:	32	» mit je $\frac{1}{8} \bullet + 3\frac{7}{8} \circ$,
	184	» rein \circ .
mit 7 I:	8	» mit je $\frac{1}{8} \bullet + 3\frac{7}{8} \circ$,
	6	» » $\frac{1}{2} \bullet + 3\frac{1}{2} \circ$,
	329	» rein \circ .
mit 8 I:	32	» mit je $\frac{1}{8} \bullet + 3\frac{7}{8} \circ$,
	480	» rein \circ .
mit 9 I:	8	» mit je $\frac{1}{8} \bullet + 3\frac{7}{8} \circ$,
	6	» » $\frac{1}{2} \bullet + 3\frac{1}{2} \circ$,
	715	» rein \circ .
mit 10 I:	32	» mit je $\frac{1}{8} \bullet + 3\frac{7}{8} \circ$,
	968	» rein \circ . usw.

Von den von Tammann zuerst abgeleiteten und durch die Strukturtheorie vervollständigten, überraschend vielen Konzentrationsmöglichkeiten, die geordnet in Gittern mit verminderter Symmetrie untergebracht werden können, scheint ja auch nur ein verschwindend kleiner Teil bei den (nunmehr) »metallischen Verbindungen« aufzutreten, eine Tatsache, die wir, nach dem heutigen Stande wenigstens, als eine gewisse Bestätigung für unsere Anschauungen annehmen möchten.

Mit Rücksicht auf S. 224 dieser Arbeit und auf S. 50/51 in Fortschritte 19, wo die »Mosaikstruktur« der Kristalle erwähnt wird, muß hier noch kurz auf die damit verbundenen Vorstellungen in Beziehung auf unser Thema eingegangen werden:

Das Idealgitter als energetisch ausgeglichenes Diskontinuum scheint, wie aus der gerade in letzter Zeit sehr lebhaften Auseinandersetzung zumal einer Reihe Theoretiker als das am wenigsten Problematische hervorgeht, nicht zu existieren, wenn auch bisweilen — auf Grund praktischer Untersuchungen — eine starke Annäherung daran festgestellt werden kann¹⁾. Der Realkristall mit den verschiedensten Störungen in seinem submikroskopischen Aufbau scheint der Normalzustand der kristallisierten Materie zu sein, und mit ihm die periodische oder nicht periodische Verteilung seiner Störungszonen. Wenn in dieser Arbeit eine so strenge Formulierung für die Überstruktur gewählt wird, so ist sie zunächst einmal für den Idealkristall zu postulieren. Wieweit sich diese Vorstellungen auf den Realkristall übertragen lassen werden, ist heute noch nicht zu entscheiden, da dazu — um einen Ausdruck von Niggli zu gebrauchen — die fortschreitende »Abklärung« der Kontroversen und einwandfreie, durch Experimente gestützte Belege abgewartet werden müssen. Diese werden dann hoffentlich eine Möglichkeit aufweisen, unsere Vorstellungen mit ihnen in Einklang zu bringen. Es ist aber auch durchaus denkbar, daß der Realkristall, wenn er in seinen Gesetzmäßigkeiten, soweit er sich solchen einordnen lassen wird, erfaßt ist, korrekte Übergitter nicht aufweisen kann. Vorstellungsmäßig haben wir nur an einigen Stellen die Mosaikstruktur im Realkristall berührt, während wir auf ein Eingehen auf die stark umstrittenen Überlegungen Zwicky's einer Sekundärstruktur verzichten können, da sachlich keine direkten Zusammenhänge bestehen und nur eine Wortähnlichkeit vorliegt.

A. Smekal nimmt in Verfolg seiner Arbeiten für seine »Lockerstellen« der Ionen-Realkristalle eine ungeordnete Verteilung im Gitter an. Diese Lockerstellen sind eine in vielem recht bemerkenswerte Diskussionsbasis für eine Reihe von »strukturabhängigen« oder »strukturempfindlichen« Kristalleigenschaften, für die die klassische Gittertheorie der Idealkristalle Borns und v. Laues keine Möglichkeit hat, — wobei »struktur-« nicht im röntgenoptischen Sinne zu verstehen ist. Sie stellen jedoch, was die Größenordnung ihres elektrostatischen Energieinhaltes angeht, und da sie eigentlich »Löcher« sind, ein ganz anderes Niveau dar als Gitterplätze, die mit Fremdionen besetzt sind, deren Energieinhalt sich stark von dem der Ionen des Wirtgitters unterscheidet. Während im ersten Falle der Energieinhalt der Lockerstellen durch die zu verschiedenen Energieäußerungen bereiten Elektronen der das »Loch« umgebenden, elektrisch nicht beruhigten Ionen bestimmt wird, äußert sich

1) z. B. M. Renninger, Studien über die Röntgenreflexion an Steinsalz und den Realbau von Steinsalz, Z. Kristallogr. 89 (1934).

der Energieinhalt der mit Fremdionen besetzten Gitterplätze mit der ganzen Masse dieses Ions. Wenn infolgedessen eine Ordnung der Lockerstellen sowohl im ungetemperten, wie im getemperten Kristall aus energetischen Überlegungen nicht leicht erwartet werden kann, so um so mehr eine Ordnung der Gastionen im getemperten Mischkristall, als Anstreben des niedrigsten Energieniveaus. Experimentelle Untersuchungen, wie sie als Ansatz bereits in der Arbeit von R. Matthäi¹⁾ und überhaupt in den Arbeiten A. Smekals und seiner Schule über die Einflüsse von Fremdbeimengungen auf die Kohäsion der Kristalle und über die Diffusion in Kristallen und Mischkristallen vorliegen, müßten erst noch zeigen, ob nicht auch sowohl die Lenard-Phosphore, d. h. im Sinne Smekals Kristalle, deren Lockerstellen mit leuchtenden Fremdatomen besetzt sind, als auch Kristalle, deren Lockerstellen durch Eindiffusion von Dämpfen angefärbt wurden, sich durch Tempern ordnen lassen. Denn sie besitzen in ihren nun besetzten Lockerstellen bereits Massenergien, die denen der mit Fremdionen besetzten »Gasträumen« der Mischkristalle quantitativ sehr nahe liegen dürften.

Experimentelles.

Außer den bereits in der experimentellen Arbeit²⁾ angeführten und auf dem dort abgebildeten Film deutlich sichtbaren K_α - und K_β -Reflexen, die von den Gitterebenen eines Beryll-Kristalls bei einer Aufnahme mit Al -Strahlung stammen, waren noch den K_α -Reflexen unmittelbar vorgelagerte »Schatten«-Reflexe zu erklären. — Die Wellenlänge der K_α -Reflexe ist aus den sehr eng beieinander liegenden und bei kleinen Glanzwinkeln noch nicht getrennten K_{α_1} und K_{α_2} -Reflexen zusammengezogen. — Am besten werden diese »Schatten«-Reflexe mit AlK_{α_1} (8,267 Å) erklärt, zumal die Intensität von K_{α_1} der von K_{α_2} am nächsten liegt (siehe Siegbahn, Spektroskopie der X-Strahlen).

Des weiteren macht jedoch der auf (1010)- K_{α_1} nach außen folgende, deutlich sichtbare Reflex ungemeine Schwierigkeiten in seiner Erklärung.

Um hier keine Möglichkeit zu übersehen, mußte sowohl an das Antikathodenmaterial mit größter Kritik herangegangen werden, es mußte dazu auch an mögliche Absorptionskanten gedacht werden. — Das Antikathodenmaterial wurde uns liebenswürdigerweise von Herrn Prof. Gerlach überlassen, der es auch spektroskopisch untersuchte, wofür wir ihm zu besonderem Danke verpflichtet sind. Es ist ein Material der Société metallurgique, Paris, und enthält:

Kein Ga , kein Sc .

relativ »viel« Fe und Pb .

relativ »wenig« Mn , Cr und Ti .

fraglich: V , Co und Mg .

Verunreinigung (Staub?): Ca und Si .

Nach Angaben der Fabrik beträgt der Reinheitsgrad Al 99,993%, der von Gerlach schätzungsweise durchaus für real gehalten wird. — Es ist also eines der wenigen

1) Z. Physik 68 (1931). 2) Z. Kristallogr. 88 (1934) 304—316.

Präparate, das nicht einmal in Spuren *Ga* enthält, — im übrigen ein Präparat von bisher unerreichter Reinheit¹⁾.

Der oben angeführte Reflex ist deutlich ein Emissionsreflex. Für ihn schalten die spektroskopisch festgestellten Verunreinigungen praktisch aus, da sie alle, bis auf das *Mg*, wenigstens in ihrer *K*-Emission auch Reflexe in der 1. Schichtlinie ergeben müßten. Außerdem ergibt der Reflex, auf λ umgerechnet, in erster Ordnung 8,968 Å. Dafür liegt die W_M -Emission mit 8,977 Å ($M_{IV}N_{II}$) oder 8,943 Å (M_VN_{III}) am nächsten. Auch die höheren Niveaus der Verunreinigungselemente kommen mit ihren Emissionen nicht in die Nähe dieser Wellenlänge. Die *W*-Emission wird wohl von den auf der Antikathode niedergeschlagenen Wolframoxydspuren herrühren. Dabei ist aber unerklärlich, warum nicht eher die W_M -Reflexe auftreten, die eine wesentlich stärkere Intensität als die beiden oben genannten haben, z. B. $W_{M\alpha_1}$ (M_VN_{VII}) mit 6,969 Å, wobei von der Voraussetzung ausgegangen wird, daß die M_V -Gruppe mit ihrem langwelligen Gebiet eine niedrigere Anregungsspannung hat als die M_I -Gruppe mit ihren kürzeren Wellen. Also sollte eigentlich bei der Annahme, daß hier die M_{III} — M_I -Anregungsspannung noch nicht erreicht wurde, — wenigstens nicht in ihrem etwa fünffachen Betrag, um merkliche Intensitäten zu erzeugen —, die M_{α_1} -Linie, die dem M_V -Niveau angehört und die die größte Intensität aller *M*-Linien besitzt, vor der von uns angenommenen 8,977 ($M_{IV}N_{II}$)-Linie mit einer um mehr als die Hälfte kleineren Intensität mit viel mehr Berechtigung auftreten. Daß es nicht so ist, bleibt zunächst einmal unerklärlich. — Das Nichtauftreten von Schichtlinien ist andererseits ein Kriterium dafür, daß der Reflex nicht in der zweiten Ordnung sein kann, d. h. einer Wellenlänge von 4,484 Å entspricht, oder einer Wellenlänge von 5,178 Å, die (1120) zuzuordnen ist und bei der eine Schichtlinie bei 26,13 mm auftreten müßte.

Wesentlich schwieriger noch gestaltet sich die Erklärung des auf demselben Beryll-Film dem Primärstrahl zunächst benachbarten Intensitätsmaximums und eines in diesem kontinuierlichen Maximum nur mit wirklich viel Kritik zu sehenden Intensitätssprunges, und weiter eines Intensitätssprunges zwischen (1010) und (1120).

Die dem kontinuierlichen Maximum selbst zuzuordnende Wellenlänge ist in erster Ordnung 2,996 Å. Von 2,7 Å bis 3,3 Å jedoch liegt keine Emissionslinie, die hierfür in Frage käme. Dem sprunghaften Intensitätsabfall innerhalb dieses Maximums ist ein λ von 3,712 Å zuzuordnen. (Für (1120) ergibt sich ein λ von 2,14 Å, für die zweite Ordnung, also für (2020) ein λ von 1,856 Å, doch befinden sich benachbart zu diesen Werten keine irgendwie diskutierbaren Absorptionsgrenzen.) An möglichen Absorptionskanten sind im zugeordneten Wellenlängenbereich und überhaupt zu berücksichtigen:

$$\begin{aligned} Ag_{L_I} &= 3260,5 \text{ X. E.} \\ Ag_{L_{II}} &= 3504,7 \text{ X. E.} \\ Ag_{L_{III}} &= 3684,4 \text{ X. E.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Br_{L_I} &= \sim 7013,6 \text{ X. E.} \\ Br_{L_{II}} &= 7746,4 \text{ X. E.} \\ Br_{L_{III}} &= 7976,8 \text{ X. E.} \end{aligned}$$

Diese Kanten sind noch nicht gemessen, sie wurden aus den Energie-Termen berechnet.

Beide Kantenserien können von der photographischen Schicht des Filmes stammen.

1) W. Gerlach u. E. Riedl, Sitzgsber. d. Bayer. Akad. d. Wiss. 1933.

Die W_M -Absorptionskanten liegen bei 4365 X. E. für I
 4800 X. E. für II
 5446 X. E. für III
 6475 X. E. für IV
 6708 X. E. für V

Dem eben genannten Intensitätsabfall bei 3,712 Å kommt bei Durchsicht dieser Zahlen die $Ag_{L_{III}}$ -Absorptionskante mit 3,6844 Å am nächsten. Doch auch diese Interpretierung erscheint uns wiederum nicht allzu wahrscheinlich, da man — wie schon einmal — annehmen müßte, daß die Anregungsspannung gerade für $Ag_{L_{III}}$ reichte, jedoch für $Ag_{L_{II}}$ und Ag_{L_I} nicht mehr. Denn beim Betrieb der Röhre werden die Spannungsschwankungen sicher größer sein als die Differenz zwischen der $Ag_{L_{III}}$ - und der $Ag_{L_{II}}$ -Anregung.

Auch die andere sprunghafte Intensitätsänderung zwischen (10 $\bar{1}$ 0) und (11 $\bar{2}$ 0), die auf dem Film deutlich zu sehen ist, muß zunächst unerklärt gelassen werden. In erster Ordnung ist ihr ein λ von 10,635 Å zuzuordnen. Die Na_K -Absorptionsgrenze liegt bei $\sim 11,545$ Å, worauf Mg bereits mit 9,5112 folgt. Eine L -Absorption kommt ebensowenig in Frage, weil das dazugehörige Element eine Ordnungszahl von ungefähr 30 ± 1 haben müßte, also Zn , (+) Ga , (—) Cu . Diese L -Absorptionskanten sind außerdem so ausgefallen, daß sie noch nicht gemessen wurden; dazu würden sie wohl einen recht verwaschen struierten Bau zeigen, da es sich ja schon um weit außen liegende, »halboptische« Niveaus handelt, worauf wir noch dankenswerterweise von Prof. V. M. Goldschmidt aufmerksam gemacht wurden.

Untersuchungen mit Al -Strahlung.

Zu den speziellen Untersuchungen wurden zwei Systeme gewählt, die zunächst den Vorteil boten, lückenlose Mischkristallreihen ihrer Komponenten zu bilden. Dadurch bestand die Möglichkeit, ohne Einschränkung durch eine Mischungslücke auch höhere Molprozentwerte für die zu züchtenden Mischkristalle zu wählen. Voraussetzung für lückenlose Mischung ist der auch von uns gewünschte gleiche Gittertyp der beiden Komponenten und die Ähnlichkeit der Ionenradien innerhalb bestimmter Grenzen, wobei die Masse des Ions, d. h. die Anzahl der abgeschlossenen Elektronenschalen keine Rolle spielt. Wir suchten ja hier speziell für unseren Fall solche Ionen zur gegenseitigen isomorphen Vertretung, die einen möglichst großen Massenunterschied aufwiesen. Ihre Raumbeanspruchung, für die ja der Ionenradius ein Maßstab ist, hält sich also in ähnlichen Grenzen.

System $TlCl/CsCl$.

Der Gittertyp ist raumzentriert, bzw. für das Kation (oder Anion) allein: einfach-primitiv. Ionenradius des Tl^+ ist 1,49 Å, des Cs^+ 1,65 Å. Es existiert eine lückenlose Mischkristallreihe mit Schmelzpunktsminimum:

$CsCl$ 639°/75 Mol% 390°/ $TlCl$ 429°

(Sandonnini, Atti R. Accad. Linc. u. Atti Ist. Ven.).

Es wurde für die Mischung ein Verhältnis von 1 : 63 bzw. 1,5625 Mol% $CsCl$ + 98,4375 Mol% $TlCl$ gewählt, das im geordneten Gitter als Übergitter die 4-fache Identität aufweisen müßte. Bei einem Identitätsabstand von 3,84 Å für $TlCl$ und von 4,11 Å für $CsCl$ ergibt sich nach dem Vegardschen Additivitätsgesetz eine Aufweitung des $TlCl$ -Gitters von 0,0042 Å ($\Delta = 0,27 : 64 = 0,0042$). Das Übergitter müßte also eine Identitätsperiode von $3,8442 \cdot 4 = 15,3769$ Å haben.

Zur Einwaage gelangten für unsere Zwecke besonders gereinigte Präparate der Firma Merck. Wegen der Kostbarkeit des $CsCl$ wurde als Wirtsubstanz $TlCl$ gewählt, obwohl die nur »deutliche« Spaltbarkeit dieses Salzes nach (100) und seine große Plastizität später dazu zwangen, von einer Spaltung der erhaltenen Kristalle zum Zwecke, gute Oberflächen für die Röntgenaufnahme zu erreichen, Abstand zu nehmen. — Die Mol%-Zahlen wurden mit dem Mol.Gew. multipliziert, woraus sich die zu machende Einwaage ergab:

$$\text{für } CsCl: 1,5625 \cdot 168,27 = 262,924 \cdot 3/5000 = 0,1578 \text{ g,}$$

$$\text{für } TlCl: 98,4375 \cdot 239,86 = 23611,11 \cdot 3/5000 = 14,1667 \text{ g.}$$

Nach der bereits beschriebenen Kyropoulos-Methode wurden nun die Einkristalle aus der Schmelze (Erstarrungspunkt bei $\sim 400^\circ$) bei $450\text{--}470^\circ$ gezogen. Die ganzen Arbeiten wurden wegen der Lichtempfindlichkeit des $TlCl$ unter Ausschluß des Tageslichtes vorgenommen. Der Schmelze wurden nacheinander 4 Einkristalle entnommen, wovon der erste langsam, die anderen schnell abgekühlt wurden. Die Kristallisationskraft ist sehr schwach, so daß nur mit Mühe Kristalle von 10 bis höchstens 12 mm Ø erhalten werden konnten. — Bei diesem System wurde darauf verzichtet, die zu machende Einwaage auf Liquidus-Solidus-Verhältnis zu korrigieren, da die beiden Kurven bei dem gegebenen Verhältnis sehr eng beieinander, wenn auch sehr flach liegen. Später lernten wir, daß man diese Dinge wohl kaum vernachlässigen darf, wenn man möglichst jede Fehlerquelle ausschalten möchte. Dadurch nun kommt hier ein Unsicherheitsmoment in unsere Rechnungen, was die tatsächlichen Mengenverhältnisse im Mischkristall betrifft, wenn die Differenzen auch noch so klein sein mögen. Nach dem Schmelzdiagramm Sannoninis dürfte also in unseren Kristallen etwas weniger Cs enthalten sein, als das von uns vorausgesetzte Verhältnis es wünscht. Das würde bedeuten, daß die zu erwartende Identitätsperiode des Übergitters nach 5 I tendiert.

Ein zweiter Umstand, der sich einschränkend auf die gewünschte Zusammensetzung des Mischkristalls beim Ausgehen von einer bestimmten Schmelzzusammensetzung bemerkbar machen dürfte, ist der bei einer bestimmten Temperatur verschiedene Dampfdruck der beiden in der Schmelze vorhandenen Komponenten, der für $TlCl$ entsprechend seinem niedrigeren Schmelzpunkt bei allen Temperaturen erheblich höher liegt als für $CsCl$. Aus diesem Grunde wurde der Schmelzraum möglichst klein genommen und darauf geachtet, daß er während des Experimentes, soweit es ging, gut abgeschlossen war. Ein kleines Glimmerfenster gewährte genügend Einblick. Das Al_2O_3 -Rohr wurde, um ein möglichst gleichmäßiges und erschütterungsfreies Ziehen des Kristalls zu erreichen, mit Hilfe eines Mikroskopstativs transportiert.

Beim schnellen Abkühlenlassen der Kristalle ergab sich der Vorteil, daß sie Sprünge bekamen, wodurch (ohne Spaltung!) neue innere Oberflächen gewonnen

wurden, die aber alle mehr oder weniger gerundet waren. Die so erhaltenen Kristallbruchstücke wurden nun 38 Tage getempert, bei Temperaturen von 360° — 280° 27 Tage, von 260° bis auf Normaltemperatur 11 Tage, wobei die jeweilige Minderung der Temperatur zwischen 10 und 30° lag. Mit Hilfe von Vorschaltwiderständen ließen sich die Temperaturschwankungen bei einer Siemens-Temperaturregleranlage überall auf $\pm 3^{\circ}$ einengen. — Auch beim Tempern unterliegt wahrscheinlich die Zusammensetzung der Mischkristalle einer Änderung auf Grund des eben erwähnten Unterschieds des Dampfdruckes der Komponenten, die aber jetzt stark herabgemindert werden kann durch sehr guten Verschluß des Temperraumes. Jedenfalls dürfte diese Änderung in der Zusammensetzung den Unterschied zwischen der Liquidus-Schmelz- und Solidus-Kristall-Zusammensetzung, von der oben die Rede war, etwas kompensieren, da beide ja gegenläufig sind. — Die genaueste Bestimmung der Mengenverhältnisse im Mischkristall, der ja sehr klein sein muß, weil mit Sicherheit schon diese Mengenverhältnisse sich von innen nach außen im Kristall, wenn auch in noch so geringem Maße, ändern (siehe J. Köhler, Dichtebestimmungen an reinen Salzkristallen und an Steinsalz mit Schwermetallzusatz, Z. f. Physik 78, 375/382), würde sich nur mit der von Köhler beschriebenen Methode ermöglichen lassen. Wir mußten zunächst in notwendiger Beschränkung hierauf verzichten.

Nach dem Tempern zeigte zum Glück ein Kristall aus dem zweiten, schnell abgekühlten Zug an einer Ecke winzige, durch das Tempern entstandene Flächen, mit deren Hilfe es gelang, ihn auf dem Goniometer relativ gut für die Röntgenaufnahme zu justieren. Diese Justierung wurde dann zunächst noch durch mehrere Röntgenaufnahmen mit Cu_K -Strahlung kontrolliert und die Stellung des Kristalls zum Primärstrahl so eingespielt, daß die ersten Reflexionen, zu denen (100) hier gehört, mit guter Intensität auftraten. Dann wurde mit Al_K -Strahlung und unter den Verhältnissen, wie in Z. Kristallogr. 88 beschrieben, exponiert, und zwar 100 Stunden und als Schwenkaufnahme bei einem Schwenkbereich von $34\frac{1}{2}^{\circ}$, mit einer Blende von 0,9 mm ϕ , in der Ausgangsstellung ungefähr streifende Inzidenz zu (100).

Der Film (Fig. 6) zeigt entsprechend der Mangelhaftigkeit des Kristalls keine gute Qualität. Beim Entwickeln wurde sehr darauf geachtet, ob die auf der Vorderseite auftretenden Reflexe und Kurvenzüge auch auf der Rückseite zu erkennen waren (es wurden zweiseitig begossene Schleußner-Röntgenfilme benutzt), was nicht der Fall war. Dies ist von vornherein ein ziemlich sicheres Zeichen, daß keine durchdringende, kurzwellige Strahlung vorhanden war, etwa W_L , sondern nur langwellige. — Im Äquator liegen drei diskrete Reflexe und zwei Intensitätssprünge, von denen der eine mit einem Reflex zusammenfällt. Außerdem tritt ein deutlicher Reflex in einer Schichtlinie auf, ein schwacher noch in einer zweiten. Daß die Meßentfernung des ersteren zueinander nicht senkrecht zum Äquator steht, liegt daran, daß der Kristall unten dicker war als oben, so daß sich für die Korrektur der unteren Schichtlinie ein

größerer Wert ergibt, eine Beobachtung, die auch bei den orientierenden Aufnahmen mit Cu_K -Strahlung gemacht wurde.

Bei geschätztem Mittelpunkt ergab der dem Primärfleck zunächst benachbarte Intensitätssprung bei der Annahme von $3,8442 \text{ \AA}$ als Identität in erster Ordnung von (100) ein $\lambda = 3,382 \text{ \AA}$, bei der Annahme



Fig. 6. Verbesserte Nachzeichnung des Films in $\sim 9/10$ der natürlichen Größe.

von der aus den Cu -Aufnahmen aus Schichtlinienabstand und Indizierung des Äquators mit relativ guter Übereinstimmung gemessenen, um ein beträchtliches größeren Identität mit $3,887 \text{ \AA}$ ein $\lambda = 3,421 \text{ \AA}$. Bei der wohl berechtigten Annahme, daß dieser Intensitätssprung die $A_{q_{L_1}}$ -Absorptionskante mit $3,26 \text{ \AA}$ ist, wurde er als Fixpunkt genommen. Dann ergaben die drei Reflexe des Äquators $\sin^2 \vartheta$ -Werte von:

$\sin^2 \vartheta$	gemeinsamer Faktor	hkl	oder λ_1 . Ordn. (100) u. $3,8442$
0,34176	$8 \cdot 0,04272$	220	4,494
0,41404	$10 \cdot 0,041404$	310	4,947
0,7305	$17 \cdot 0,043$	410	6,571

Mittel des Faktors = $0,042375$. Daraus $a_{\text{für } Al_K} = 20,20 \text{ \AA}$.

Beim Mischkristall 1 : 63 — $a = 3,8442 \cdot 4 = 15,3768$ — wäre der einfache $\sin^2 \vartheta$ -Wert = 0,07317, für $Al_K = 8,319 \text{ \AA}$.

Beim Mischkristall 1 : 63 — $a = 3,887 \cdot 4 = 15,548$ — wäre der einfache $\sin^2 \vartheta$ -Wert = 0,07157, für Al_K .

Die einfachen Identitäten 3,8442 oder 3,887 ergeben nicht mögliche $\sin^2 \vartheta$ -Werte.

Die erste Schichtlinie ergibt mit Al_K eine Identität von $16,64 \text{ \AA}$, die zweite $11,02 \text{ \AA}$, also keine Übereinstimmung. Rückwärts-gerechnet mit 3,8442 als Identität ergibt die erste Schichtlinie ein λ von $1,922 \text{ \AA}$, mit 3,887 ein λ von $1,9435$. Rückwärts-gerechnet mit 3,887 als Identität ergibt die zweite Schichtlinie ein λ von $2,936 \text{ \AA}$, mit 3,8442 ein λ von $2,903$, oder in 2. Ordnung $\lambda = 1,468 \text{ \AA}$ und $\lambda = 1,451$. Nehmen wir als λ -Mittelwerte für die erste Schichtlinie $Fe_{K\alpha}$ mit $1,934 \text{ \AA}$, für die zweite W_{La_1} mit $1,473 \text{ \AA}$, so ergeben die auf 3,887 als Identität berechneten Faktoren für $Fe_{K\alpha}$ einen Wert von 0,06187, für W_{La_1} 0,03589, die auf 3,8442 als Identität berechneten Faktoren für $Fe_{K\alpha}$ einen Wert von 0,06328, für W_{La_1} 0,03671.

Berechnet man mit $W_{La_1} = 1,473$ und 3,887 den Abstand der 1. Schichtlinie auf dem Film, so ergibt sich ein Wert von $15,64 \text{ mm}$. Erst wenn man diesen Wert kennt, gelingt es einem mit Mühe, einen möglichen, sehr schwachen Reflex zu finden, der diesem Abstand entspricht. Damit möchten wir es doch für möglich halten, daß bei so langen Expositionszeiten sehr schwache W_L -Linien durch Verdampfen des Glühdrahtes auftreten können, trotz der vollständig unbelichteten Rückseite des Films. Eigentümlicherweise macht sich diese W_L -Strahlung, was sehr naheliegend wäre, nicht mit Reflexen im Äquator bemerkbar, denn ihre Faktoren für die beiden Identitäten sind mit den gemessenen nicht in Übereinstimmung zu bringen, vielleicht der letzte 0,7305 mit dem sehr hohen Index (420). Aber warum fehlen dann die kleinen Indizes? Die deutlichen Reflexe der ersten Schichtlinie ergeben mit der Annahme von $Fe_{K\alpha}$, das also den Spuren Fe in der Antikathode entstammen müßte, ebensowenig einen Faktor, der in den Äquator paßt. Auch hier sollten die niedrig indizierten Flächen auf keinen Fall fehlen. — Nachdem dieselben Spannungsverhältnisse gewählt wurden wie bei unseren Beryll-Testaufnahmen, paßt die W_L -Strahlung schlecht in unser Bild, und auch bei Fe_K mit einer Anregungsspannung von 7,1 KV ist diese nur in sehr geringem Maße überschritten. — Die auftretenden Kurvenzüge einer Bremsstrahlung schreiben wir der Al -Bremsstrahlung zu.

Weder mit der beobachteten, noch mit der theoretischen Identität von 3,887 und $3,8442 \text{ \AA}$ lassen sich die Reflexe im Äquator und in den

Schichtlinien in Übereinstimmung bringen, und nicht mit der vierfachen Identität eines Übergitters oder einem ganzzahligen Vielfachen der einfachen Identität. Ebenso wenig paßt die Übereinstimmung gut auf die diskutierten Fe_K - und W_L -Strahlungen. Die in der Tabelle aufgeführten λ -Werte in 1. Ordnung für (100) und 3,8442 sind vollkommen undiskutabel. Auch alle im übrigen noch angestellten, ergänzenden Rechnungen ergaben keine Möglichkeit, Werte für ein Übergitter festzustellen. Dabei müssen also auch die auftretenden Reflexe mehr oder weniger ungeklärt gelassen werden.

Bei dem hier besprochenen Versuch der Ordnung eines Mischkristalls im ungefähren Verhältnis 1 : 63 ist, wie früher dargestellt wurde, die Ordnungsenergie nun nicht in ihrem bestmöglichen Wert erfaßt. Es ist möglich, daß sie bei höheren Vielfachen der Elementardimension des Gitters nicht mehr realisierbar ist.

Deshalb wurde ein zweiter Versuch im folgenden System unternommen.

System $NaCl/AgCl$.

Der Gittertyp sind zwei ineinandergestellte flächenzentrierte, bzw. für das Kation (oder Anion) allein: ein vierfach primitives Gitter. Ionenradius des Na^+ ist 0,98 Å, des Ag^+ 1,13 Å. Es existiert eine lückenlose Mischkristallreihe mit einfacher Schmelzkurve:

Schmelzpunkte: $NaCl$ 806° — $AgCl$ 455°.

(Sandonnini, Atti R. Accad. Linc. 20, 1911, — u. a.)

Für die Mischungen wurden die Verhältnisse 1 : 7, 1 : 26 und 1 : 63 gewählt, bzw. 12,5 Mol% $AgCl$ + 87,5 Mol% $NaCl$, 3,7 Mol% $AgCl$ + 96,3 Mol% $NaCl$, und 1,5625 Mol% $AgCl$ + 98,4375 Mol% $NaCl$, die im geordneten Übergitter die 2-, 3- und 4fache Identität aufweisen müßten. Bei einem Identitätsabstand von 5,628 Å für $NaCl$ und von 5,54 Å für $AgCl$ ergibt sich nach dem Vegardschen Additivitätsgesetz für das 2 I-Übergitter eine Verkleinerung des $NaCl$ -Gitters von 0,011 Å ($\Delta = 0,088 : 8 = 0,011$), infolgedessen eine Identitätsperiode von $5,617 \cdot 2 = 11,234$ Å. (Von einer Diskussion der 3- und 4fachen Übergitter sei hier Abstand genommen, weil zum Schluß die erhaltenen und getemperten Kristalle aus der Untersuchung gezogen werden mußten, da uns bei der Ansetzung der Schmelzen ein Rechenfehler unterlaufen war, der die Mischkristalle wegen ihrer unsicheren Zusammensetzung nicht mehr für unsere Zwecke geeignet erscheinen ließ.)

Zur Einwaage gelangten ebenfalls für uns besonders gereinigte Präparate der Firma Merck. Dadurch daß wir hier $NaCl$ als Wirtsubstanz wählten, erhielten wir

uns für die spätere Herstellung kleiner Spaltstücke aus den sich ergebenden Schmelzkristallen die ausgezeichnete Spaltbarkeit, die durch das plastische $AgCl$ in ihnen nicht merklich herabgesetzt wurde. Die zu machende Einwaage ergab

$$\text{für } AgCl: \text{ statt } 12,5 \text{ Mol\% Solidus} - 23 \text{ Mol\% Liquidus} = 23 \cdot 143,34 \\ = 3296,82 \cdot \frac{1}{125} = 26,376 \text{ g,}$$

$$\text{für } NaCl: \text{ statt } 87,5 \text{ Mol\% Solidus} - 77 \text{ Mol\% Liquidus} = 77 \cdot 58,46 \\ = 4501,42 \cdot \frac{1}{125} = 36,008 \text{ g.}$$

Die Kristalle wurden bei etwa 820° aus der Schmelze gezogen, und zwar auch diesmal 7 Einkristalle nacheinander, die alle schnell abgekühlt wurden, so daß orientierende Spaltsprünge in ihnen entstanden. Die Kristallisationskraft der Schmelze war sehr gut, doch ließ sie bei den letzten Kristallen stark nach, und es gelang nicht, bei ihnen homogene Einkristalle zu erhalten, die im übrigen alle 20—25 mm \varnothing hatten und eine gleiche Länge. Auch hier wurde immer wegen des $AgCl$ unter Ausschluß des Tageslichtes gearbeitet. — Der Dampfdruck des $AgCl$ scheint bei den angewandten Schmelztemperaturen — wir konnten die entsprechenden Werte nicht genau in Land.-Börnst. finden — unter dem des $NaCl$ zu liegen, was ja, da der Menge nach viel mehr $NaCl$ vorhanden war, nur angenehm sein konnte; die Änderung des Verhältnisses konnte dadurch prozentual weniger groß sein. Außerdem arbeiteten wir hier überhaupt mit wesentlich größeren Mengen als bei $TlCl/CsCl$. Der Schmelzraum wurde fast vollständig vom ganz mit Schmelze gefüllten Tiegel eingenommen, so daß die möglichen Fehlerquellen auch in dieser Richtung herabgemindert wurden, für seinen Verschluß war nach bester Möglichkeit gesorgt.

Die erhaltenen Kristalle wurden gespalten und in ihrer Größe wechselnde Spaltstücke möglichst aus dem Zentrum der Kristalle für die Temperung ausgewählt. Diese dauerte 34 Tage, bei Temperaturen von $660-500^\circ$ 25 Tage, von 490° bis auf Normaltemperatur 9 Tage, wobei die jeweilige Minderung der Temperatur zwischen 10 und 20° lag. (Bei einer kurzen Temperaturerhöhung von 9 Stunden auf etwa 690° durch das Versagen des durch die $AgCl$ -Dämpfe zerstörten Thermoelementes, trotz des schützenden Al_2O_3 -Rohres, hatten sämtliche Kristalle angeschmolzene Oberflächen bekommen.) Die Temperaturregelung hielt auch hier $\pm 3^\circ$, und zwar zumal durch die thermisch ausgezeichneten Al_2O_3 -Ofeneinsätze, die wir auch bei der $TlCl/CsCl$ -Temperung benutzt hatten. Es war im übrigen darauf geachtet worden, daß die einzelnen Kristalle bei der Temperung nicht in gegenseitige Berührung kamen.

Wir glauben jedoch, daß trotz aller angewandten Sorgfalt die Veränderungen der Zusammensetzung, denen der Kristall beim Ziehen schon unterliegt, durch die Änderung der Schmelze bei seiner Entnahme, die sich in den nacheinander gezogenen Kristallen ergeben mag und in der Änderung eines Kristalles von innen nach außen, dann weiter durch die geringen Mengen der Verdampfung beim Ziehen selbst und beim Tempern, gewisse Einschränkungen für die Genauigkeit in der Zusammensetzung der dann zur Röntgenuntersuchung kommenden Kristalle ergeben werden.

Mit Absicht wählten wir deshalb für die Röntgenuntersuchung ein getempertes Spaltstück, das den obersten Zentralpartien des als ersten aus der Schmelze entnommenen Kristalls entstammte, und zwar nachdem dieses Spaltstück nochmals gespalten wurde, um eine Fläche aus dem Kern zu gewinnen, bis wohin die Veränderungen durch die Diffusion nicht so sehr gelangt sein mögen.

An dieser Stelle seien einige mikroskopischen Beobachtungen an den ungetemperten und getemperten Kristallen referiert. — Durch das notwendige Spalten der gezogenen Kristalle entstehen an der Stelle, wo das Spaltmesser auf dem Kristall aufliegt, Druckgleitlamellen, die parallel (110) verlaufen und die u. d. M. das beigefügte Bild einer anomalen Doppelbrechung ergeben (Fig. 7). Alle Kristalle sind an mehreren Stellen von dieser anomalen Doppelbrechung durchsetzt, und nicht immer scheint sie von den Stellen größten Drucks als ihrem Maximum auszugehen.

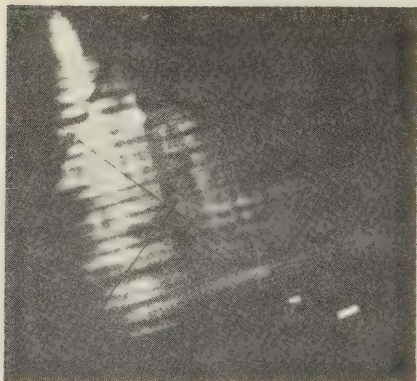


Fig. 7. (Vergrößerung ~ 49 mal.)

Diese allerdings flüchtigen Beobachtungen wurden sowohl an ungetemperten reinen *NaCl*-Kristallen, wie an den Mischkristallen gemacht, während die sehr kleinen getemperten Mischkristalle (höchstens $2 \cdot 2 \cdot 5$ mm) ähnliche Erscheinungen nicht zeigten. Sie waren vielmehr praktisch isotrop.

Die schwach angeschmolzene Oberfläche der getemperten Mischkristalle zeigte so ausgezeichnete, gut begrenzte Ätzlöcher und runde Ätzhügel, wie wir sie noch nicht gesehen haben, daß wir ihre Photographien hier beifügen (Fig. 8 u. 9). Im übrigen beweisen sie die Oberflächenverdampfung während des langen Temperns, die aber das Kristallinnere kaum in Mitleidenschaft ziehen dürfte, wofür die starken Vergrößerungen sprechen. Sie zeigen aber — dies sei in Beziehung auf »Sekundärstruktur« vermerkt — keinerlei regelmäßige Anordnung, sie verteilen sich vielmehr vollkommen ungeordnet über die Oberfläche, was jedoch wegen des so großen Unterschieds in den Dimensionen noch kein Zeichen für eine ebensolche Unordnung im Gitter zu sein braucht.

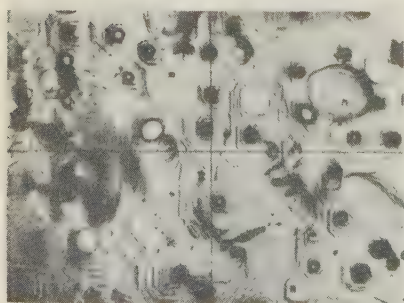


Fig. 8. (Vergr. 80 mal.)

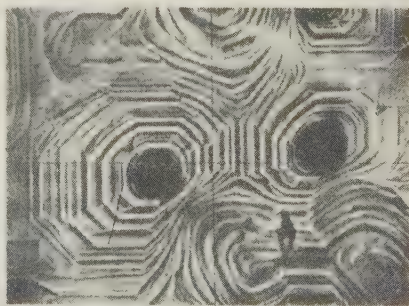


Fig. 9. (Vergr. 350 mal.)

Die 350fache Vergrößerung ist der Teil der 80fachen vom linken Rand, unmittelbar unter dem horizontalen Faden.

Des weiteren wurden ein ungetemperter und ein getemperter Mischkristall dem Tageslicht ausgesetzt, wobei sie keinerlei Veränderung zeigen. Unter U. V. lumineszieren beide schwach lichtblau, und erst nach einer Belichtung von mehr als einer Stunde weist der ungetemperte Kristall eine ganz schwache Blaufärbung auf, die ihn jedoch ganz zu durchsetzen scheint, während der getemperte Kristall eine noch wesentlich geringere Blaufärbung zeigt, die kaum noch festzustellen ist. Bei Lösung in H_2O u. d. M. zerfallen die Kristalle sofort unter starker Abscheidung von $AgCl$, das unter U. V. sofort anfärbt.

Herr Prof. Smekal in Halle besaß die Liebenswürdigkeit, uns für unsere Untersuchungen $NaCl/AgCl$ -Mischkristalle seines Instituts zu überlassen, die aus Schmelzen mit 0,006, 0,02, 0,03, 0,18 und 0,288 Mol% $AgCl$ -Schmelzzusatz gezogen waren. Bei Einbau von ungefähr $\frac{1}{3}$ würde also im Falle einer Ordnung der letzte bereits einer Identität von 10 I entsprechen haben, während die anderen noch wesentlich größere Identitäten ergeben hätten, so daß wir auch diese Präparate nach dem Tempern während 34 Tagen aus der Untersuchung zogen, um zunächst an Kristallen mit größeren Mischungsverhältnissen eine Klärung zu erreichen.

Von dem für die Röntgenuntersuchung ausgewählten Kristall wurde eine orientierende Aufnahme mit Cu_K -Strahlung gemacht. Die neue Spaltfläche zeigte auf dem Goniometer eine ausgezeichnete Qualität und ließ sich sehr gut justieren. Die im Äquator auftretenden Reflexe (200), (400), (420) und (440) ergaben einen mittleren Faktorwert von 0,018809, der sich auf 5,611 als Identität umrechnete, in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem berechneten, Vegard-korrigierten Wert für einen Mischkristall 1 : 7. Wir sind uns dabei bewußt, daß bei der großen Ähnlichkeit der Gitterabstände der beiden reinen Komponenten eine solche Feststellung eine große Präzision der Kamera voraussetzt. Wir wählten deshalb mit Absicht zur Berechnung nicht Schichtlinienabstände, sondern Äquatorindizierungen (Kamera- $\varnothing = 114,6$ mm).

Die Expositionszeit mit Al_K -Strahlung betrug 175 Stunden unter den gleichen Spannungs-, Schwenk- und Blendenbedingungen wie bei $TlCl/CsCl$ (S. 235), wobei gerne noch länger exponiert wurde, um auch dem Übergitter korrespondierende Zeit zu guten Intensitäten zu bieten. Der berechnete Faktor für das Übergitter mit $a_v = 11,234$ Å beträgt 0,13709. Entsprechend den gegebenen Reflexionsbedingungen könnten auftreten: im Äquator (200) mit $\sin^2 \vartheta = 0,54836$ und in einer Schichtlinie (111) mit $\sin^2 \vartheta = 0,41127$. Andere Reflexe sind nicht möglich.

Zwei kontinuierlich zunehmende Schwärzungen treten im Äquator (Fig. 10) auf, von denen die dem Primärstrahl zunächst benachbarte in sich auffällige Intensitätsschwankungen aufweist, bis sie mit der Ag_{L_1} -Absorptionskante (für $a = 5,617$ u. (200) berechnet und gemessen) ab-

bricht, — von denen die nach außen folgende einen verwaschenen Reflex zeigt, dessen $\sin^2 \vartheta = 0,7617$ ist. Daraus λ berechnet (bei $a = 5,617$), ergibt für (200) 4,9025, für (220) 3,467, wovon der letzte Wert wiederum der Ag_L -Kante nahe liegt, aber auch nicht mehr! — Zwei auf dem Film nur sehr schwach zu sehende, verwaschene Reflexe, die in einer Bremsstrahlkurve liegen, ergeben mit Al_K Schichtlinienabstände von

Fig. 10. Verbesserte Nachzeichnung des Films in \sim natürlicher Grösse.

10,72 und 11,2 Å, der letztere dazu ein $\sin^2 \vartheta = 0,4051$. Dies ist der erste Fall, bei dem wir uns in unmittelbarster Nähe des Übergitters befinden. Da die Reflexe wegen ihrer Verwaschenheit nicht genau zu messen sind, mögen wir uns in Wirklichkeit noch näher am theoretischen Wert befinden. Doch haben wir noch nicht den Mut, zu behaupten, das Übergitter gefunden zu haben, da der Reflex bis jetzt allzu vereinzelt ist.

Wir interessierten uns aber auch für die Intensitätsschwankungen in der ersten kontinuierlichen Schwärzung, deren gemessene $\sin^2 \vartheta$ hier angeführt seien: (Mittelwerte aus 2 voneinander unabhängigen Messungen):

0,120	0,196	0,2437	0,3032
0,140	0,211	0,262	0,3257
0,164	0,225	0,285	

Wir machten den Versuch, durch eine Photometrierung objektive Werte zu bekommen. Für die Aufnahmen sind wir Herrn Prof. Kuhlenkampff zu besonderem Dank verpflichtet und seinem Schüler Herrn Bott.

Die Maxima der Photometerkurve bestätigten zwar innerhalb der Fehlergrenzen unsere Werte, aber das Filmkorn macht sich bei der Photometrierung bereits derart störend bemerkbar, daß innerhalb der Nadel-schwankungen die mit dem Auge noch zu sehenden Intensitätsmaxima nicht mehr erfaßt werden. — Wir konnten aber trotz mancher Rechnungen keine plausible Erklärung für diese Schwankungen finden. Die Übergitter- $\sin^2\theta$ -Werte ergeben für Al_K und für 2 I : 0,43709 ($a = 5,617 \cdot 2 = 11,234$), für 3 I : 0,06076 ($a = 5,62474 \cdot 3 = 16,8742$), für 4 I : 0,03415 ($a = 5,6266 \cdot 4 = 22,5064$), und für 5 I : 0,02185 ($a = 5,6273 \cdot 5 = 28,1365$). Keiner dieser Werte paßt mit seinen ganzen Vielfachen auf unsere $\sin^2\theta$ -Werte, abgesehen davon, daß wir so große Übergitter nicht einzusetzen berechtigt wären. — Oder errechnen wir für die Werte 0,420, 0,464, 0,241 und 0,3257 als Beispiele die zugehörigen λ -Werte, so ergeben sich 1,95, 2,28, 2,58 und 3,20, wovon nur der erste $Fe_{K\alpha}$ mit 1,934 nahekommt, der letzte, wie wir schon erklärten, der Ag_{L_I} -Kante, während alle anderen unerklärt gelassen werden müssen. Vielleicht hängen diese Erscheinungen auch mit einem rein physikalischen Problem zusammen, das uns in kristallographischer Hinsicht nicht zu interessieren braucht. Jedoch durften wir zunächst nicht darüber hinwegsehen.

Um die Reproduzierbarkeit der auftretenden Reflexe zu prüfen, wurde ein anderes Spaltungsstück aus demselben Temperkristall unter denselben Versuchsbedingungen exponiert. Der erste Versuch mißlang, weil eine sehr kleine Blende versucht wurde. Da man den Primärstrahl, wenn die Kamera an die Röhre gebracht wurde, nicht anvisieren kann — die langwellige Strahlung tritt durch das Fenster der Kamera nicht mehr aus, — mag sich das Röntgenlicht in der zum Optimalwinkel des die Röhre verlassenden Primärstrahles schlecht zentrierten Blende totgelaufen haben. Beim zweiten Versuch benutzten wir wieder unsere Blende von 0,9 mm Ø. Dadurch, daß bei dieser Aufnahme das Milliampere-meter nicht genau ansprach, wurden 12,1 kVe um ein Geringes überschritten, so daß auf dem Film einige W_L -Linien auftreten, und außerdem eine $Fe_{K\alpha}$ -Linie durch die Spur einer Verunreinigung der Antikathodenoberfläche durch den zum Schleifen benutzten Smirgel. Dementsprechend zeigte die Rückseite des Films diesmal beim Entwickeln im Äquator eine schwache Belichtung. Einige, allerdings undeutliche Reflexe mit $\sin^2\theta = 0,4935$ (m), 0,78855 (ss.) im Mittel aus 2 Werten und 0,8222 (sss.) erwiesen sich als undeutbar. Der starke Intensitätsabfall ist wiederum die Ag_{L_I} -Kante für (200). Die bei dem vorausgehenden Film in der ersten Äquatorschwärzung beobachteten Intensitätsschwankungen sind bei dieser Aufnahme nicht mehr festzustellen. Es muß also ungeklärt

gelassen werden, womit sie bei der vorigen Aufnahme in Zusammenhang zu bringen sind. Der Reflex (200) des Übergitters ist jedoch auch bei diesem Film mit keiner Spur vorhanden, und die Andeutungen von (111) und des zweiten, ominösen Reflexes in derselben Bremsstrahlkurve der vorhergehenden Aufnahme wiederholen sich hier nicht.

Wir müssen also unsere Versuche, auf diese Art dem Übergitter beizukommen, zunächst als gescheitert ansehen, wobei wir aber die Gründe dafür nicht bei der Untersuchungsmethode suchen dürfen, sondern vielmehr bei den zur Untersuchung gekommenen Mischkristallen resp. ihrer Zusammensetzung. Wir werden hierauf noch am Schluß zu sprechen kommen.

Untersuchungen mit *Cr*-Strahlung.

Zu dem Zwecke, eine häufiger gebrauchte Methode zur Röntgenuntersuchung von Mischkristallen nicht zu vernachlässigen, wählten wir die relativ langwellige Cr_K -Strahlung mit $2,287 \text{ \AA}$ für $Cr_{K\alpha}$ und mit $2,081 \text{ \AA}$ für $Cr_{K\beta}$. Bei dieser Methode würden die Reflexe eines Übergitters im Äquator in unmittelbarer Nähe des Primärstrahles, seine Schichtlinienreflexe in größerer Annäherung an den Äquator zu suchen sein, d. h. für unseren Fall, die erste Schichtlinie des Wirtgitters würde zur 2. Schichtlinie des Gast-Übergitters werden, während die auf Grund der Reflexionsbedingungen zwar schwache 1. Schichtlinie des Übergitters näher zum Äquator rückte. Weiter würde der im Wirtgitter nicht mögliche Reflex von (100) im Äquator als Reflex (200) des Übergitters auftreten.

Außerdem interessierte uns bei dieser Gelegenheit die Frage, ob und wie sich durch Kathodenstrahlen angefärbte reine *NaCl*-Kristalle und Mischkristalle bei der Röntgenuntersuchung besonders verhalten werden. Bei der Vorbereitung unseres Kristallmaterials hierfür beobachteten wir folgende Eigentümlichkeiten:

Bei normalem Kathodenvakuum färbt ein reiner *NaCl*-Kristall (Spaltstück eines Schmelzkristalls) über hellgelb nach dunkelgelb, nach blaßviolett, nach dunkelviolett an, wobei die anfangs lichtblaue Kathodenlumineszenz in dem Augenblick tiefst-violetter Färbung des Kristalls in eine intensiv blaue übergeht. Doch nur die Oberfläche des Kristalls ist gefärbt, und zwar wieder nur die unmittelbar dem Kathodenstrahl ausgesetzte, und sie zeigt ausgesprochen metallischen Glanz. Arbeitet jedoch während der Belichtung an der Kathodenröhre eine ständig laufende, zweistufige Öldiffusionspumpe, so wird 1. das Vakuum scheinbar »zu gut«, der Brennfleck auf der Kathode wird immer punktueller und verbunden hiermit und wohl auch mit der zunehmenden Erwärmung des Kristalls wird dieser 2. zur Strahlenquelle eines *Na*-Dampflichtes, das bei immer steigendem Vakuum wie eine Wasserhose über der getroffenen Stelle des Kristalls steht. Das intensiv gelb-orange leuchtende Licht wurde spektroskopisch als *Na*-Licht sichergestellt. Eine vorher blau angefärbte Oberfläche entfärbt bei diesem Vorgang, ein nicht gefärbter Kristall färbt gelb an, entfärbt dann aber sehr bald wieder, kann nochmals angefärbt werden,

entfärbt wiederum usw. — Voraussetzung für ein gutes Anfärben der Kristalle ist also, daß man in nicht zu großem Vakuum arbeitet und dabei Belichtungen von über einer Minute hintereinander vermeiden muß, damit keine zu starke Erwärmung eintritt. Ein Kriterium für zu großes Vakuum ist neben dem *Na*-Licht die dabei immer mehr verschwindende, silberblaue Oberflächenlumineszenz. Die Erklärung für diese Erscheinung ist wohl folgende: Die durch die Kathodenstrahlung in den alleräußersten Schichten eines Kristalls isolierten *Na*-Atome, die ihnen die blaue Farbe erteilen und die vorher als Ionen im Gitter saßen, während das atomisierte Chlor als Gas sofort entweicht, verdampfen bei steigendem Vakuum und steigender Erwärmung, wodurch der Kristall wieder entfärbt. Praktisch wird man also eine Gitterschicht nach der anderen durch andauernde Kathodenbestrahlung entfernen können, weil nach der jeweiligen Entfärbung wieder neue *Na*-Ionen atomisiert werden, und man diese dann weiter zur endgültigen Räumung ihrer Gitterplätze zwingen kann.

Ferner setzten wir gleichzeitig der Kathodenbestrahlung aus: Mischkristalle *AgCl/NaCl* — 1 : 7:

1 ungetempertes Spaltstück aus dem III. Zug,

1 getempertes Spaltstück aus dem III. Zug, und

1 nach 20tägiger Temperung von 650° abgeschrecktes Spaltstück eines Kristalls aus dem V. Zug.

Im Gegensatz zum reinen *NaCl*-Kristall färben diese 3 Stücke, während sie dieselben Entfärbungserscheinungen zeigen, in keinem Falle blau an. Ihre intensivste Färbung liegt bei dunkelbraun. Im übrigen leuchtet der ungetemperte Kristall als erster am tiefsten blau und seine Oberfläche ist nach 5 Minuten Belichtung am tiefsten braun, dann folgt mit Abstand der getemperte Kristall, der außerdem nach etwa 15 Minuten Belichtung eine besonders starke metallische Oberflächenreflexion zeigt, und hinter ihm mit geringem Abstand der abgeschreckte Kristall. Wie wir nachher feststellen konnten, leidet oder verschwindet keine dieser hier genannten Kathodenanfärbungen durch Röntgenstrahlung.

Mit Cr_K -Strahlung wurden exponiert

1. derselbe Kristall, der zur letzten Aufnahme mit Al_K -Strahlung benutzt wurde: Mischkristall *NaCl/AgCl* für 2 I, 34 Tage getempert, 4^h belichtet, 24 KV (10 mA, 54 V pr.).
2. Schmelz-*NaCl*-Spaltstück, 3^h belichtet, 30 KV (20 mA, 70 V pr.).
3. Derselbe Kristall wie bei 2., 4^h belichtet, 24 KV (10 mA, 54 V pr.).
4. das oben genannte getemperte (34 Tage), mit Kathodenstrahlen braun angefärbte Spaltstück aus dem III. Zug mit stark metallischer Oberflächenreflexion — *AgCl/NaCl* — 1 : 7, 3^h belichtet, 30 KV (20 mA, 70 V pr.).
5. Schmelz-*NaCl*-Spaltstück, 8 Min. Kathoden-belichtet, Oberfläche blau-violett, 3^h belichtet, 30 KV (20 mA, 70 V pr.).

Wir benutzten unsere Blende mit 0,9 mm Ø, der Schwenkbereich betrug 34½°, in der Ausgangsstellung ungefähr streifende Inzidenz zu (100). (Fig. 11.)

Das Antikathodenmaterial war leider nicht von bester Qualität, die Fe_K -Linien stammen von der Verunreinigung des *Cr*, da sie trotz sorgfältiger Reinigung nicht zu vermeiden waren, außerdem auch wohl daher eine $Cu_{K\alpha}$ -Linie, und endlich die W_L -Linien vom Glühdraht. Diese Verunreinigungen waren besonders lästig, da sie gerade das Gebiet im Äquator belegen, auf das wir unsere besondere Aufmerk-

Nr.	von 1: Mischkristall			von 2 u. 3: NaCl-Kristalle (nur in den Int. verschieden)		
	Int.	$\sin^2 \vartheta$	hkl	Int.	$\sin^2 \vartheta$	hkl
1.	ss.	0,02096	$\lambda = 0,8132$ für (200)			
2.	ss.	0,02653	Br_K -Kante für (200)	ss.	0,02653	Br_K -Kante
3.						
4.	ss.	0,05214	200 $W_{L\beta_1}$	ss.	0,05156	200 $W_{L\beta_1}$
5.	s.	0,06963	200 $W_{L\alpha}$	s.	0,06896	200 $W_{L\alpha}$
6.	ss.	0,07575	200 $Cu_{K\alpha}$	ss.	0,07505	200 $Cu_{K\alpha}$
7.						
8.	ss.	0,09704	200 $Fe_{K\beta}$	ss.	0,09704	200 $Fe_{K\beta}$
9.	sss.	0,1106	$\lambda = 1,868$ für (200)			
10.	s.	0,1181	200 $Fe_{K\alpha}$	m.	0,11726	200 $Fe_{K\alpha}$
11.	sst.	0,13731	200 $Cr_{K\beta}$	sst.	0,13731	200 $Cr_{K\beta}$
12.	ssst.	0,16543	200 $Cr_{K\alpha}$	ssst.	0,16543	200 $Cr_{K\alpha}$
13.						
14.				sss.	0,2568	$\lambda = 2,017$ für (220) — $Fe_{K\alpha}$
15.	ss.	0,27535	220 $Cr_{K\beta}$	ss.	0,272	220 $Cr_{K\beta}$
16.	s.	0,32571	220 $Cr_{K\alpha}$	ss.	0,3233	220 $Cr_{K\alpha}$
17.				m.	0,3331	Ag_{L_1} -Kante für (200)
18.				m.	0,5937	420 $Fe_{K\alpha}$
19.						
20.	sst.	0,68407	420 $Cr_{K\beta}$	m.	0,6855	420 $Cr_{K\beta}$
21.				sst.	0,8296	420 $Cr_{K\alpha}$

Reflexe

von 4: Mischkristall, Kathoden-belichtet			von 5: NaCl-Kristall, Kathoden-belichtet		
Int.	$\sin^2 \theta$	hkl	Int.	$\sin^2 \theta$	hkl
s.	0,02653	Br_K -Kante	s.	0,02096	$\lambda = 0,8132$ für (200)
sss.	0,04871	$\lambda = 1,240$ für (200) — $W_{L\beta_1}$	verw.		
s.	0,05214	200	s.	0,02653	Br_K -Kante
m.	0,06896	$W_{L\beta_1}$	sss.	0,04984	$\lambda = 1,2564$ für (200) — $W_{L\beta_{1-3}}$
ss.	0,07505	200	s.	0,05273	200
m.	0,09704	$W_{L\alpha}$	m.	0,06963	$W_{L\beta_1}$
		200			200
		$Cu_{K\alpha}$	s.	0,07505	$W_{L\alpha}$
			sss.	0,08868	200
					$Cu_{K\alpha}$
					$\lambda = 1,676$ für (200)
			m.	0,09704	200
					$Fe_{K\beta}$
st.	0,1181	200	st.	0,1181	200
sst.	0,13731	$Fe_{K\alpha}$	sst.	0,13731	$Fe_{K\alpha}$
ssst.	0,16543	200	ssst.	0,16543	200
		$Cr_{K\beta}$			$Cr_{K\beta}$
		200			200
		$Cr_{K\alpha}$			$Cr_{K\alpha}$
			sss.	0,2061	$\lambda = 1,8066$ für (220)
ss.	0,2603	$\lambda = 1,981$ für (220) — $Fe_{K\alpha}$	ss.	0,258	$\lambda = 2,021$ für (220) — $Fe_{K\alpha}$
s.	0,273	220	m.	0,273	220
m.	0,31594	$Cr_{K\beta}$	s.	0,32571	$Cr_{K\beta}$
		220			220
		$Cr_{K\alpha}$			$Cr_{K\alpha}$
s.	0,5879	420	m.	0,588	420
ss.	0,6294	$Fe_{K\alpha}$			$Fe_{K\alpha}$
		400			
		$Cr_{K\alpha}$			
st.	0,6816	420	st.	0,6791	420
sst.	0,8277	$Cr_{K\beta}$	m.	0,8147	$Cr_{K\beta}$
		420			420
		$Cr_{K\alpha}$			$Cr_{K\alpha}$

samkeit richteten. Dazu kommen noch die Br_K -Absorptionskante mit $0,918 \text{ \AA}$ und die Ag_{L_1} -Absorptionskante mit $3,26 \text{ \AA}$. In visuellen, direkten Vergleich dürfen miteinander gesetzt werden die Filme 1 und 3, und 2, 4 und 5 bei gleichen Spannungsverhältnissen. Als Kriterium für den Unterschied hat man jedoch die Filme 2 und 3,

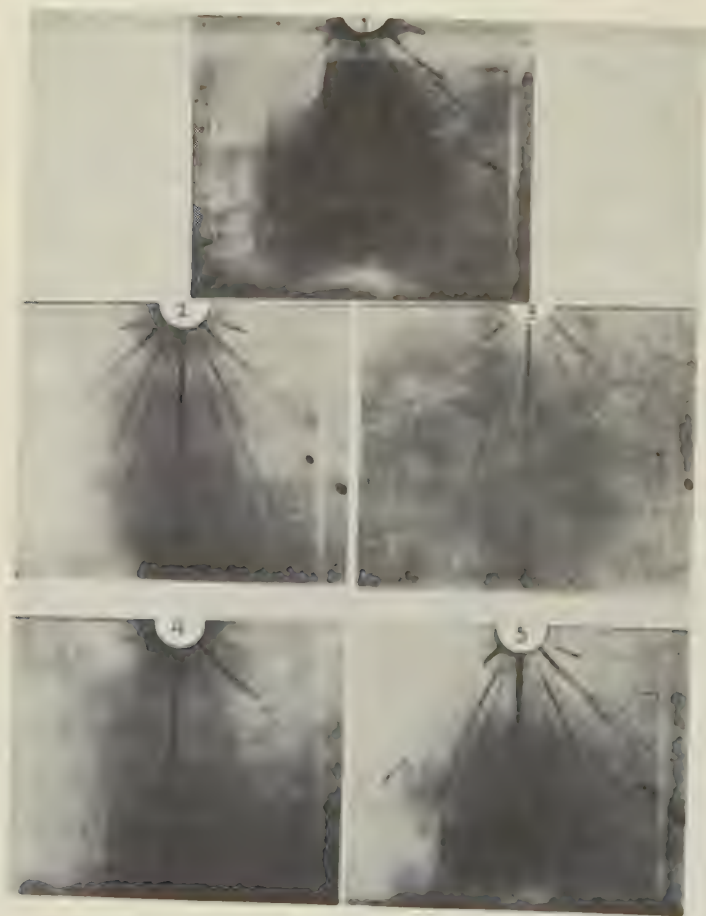


Fig. 14. ($1/2,225$ der natürlichen Größe.)

Vergleichen wir so die Filme 2 und 5 miteinander, dann sind bei 5 neben der allgemeinen stärkeren Streuschwärzung auch alle Reflexe in ihrer Intensität merklich heraufgesetzt, auch die Bremsstrahlintensität ist größer. (In der ersten Schichtlinie liegen die Reflexe von (311) und (331), in der zweiten liegt (222).) Wir führen das darauf zurück, daß die

durch die Kathodenbestrahlung isolierten *Na*-Atome, die jedoch im flächenzentrierten Gitterverband festgehalten werden und nicht in das ihnen gemäße raumzentrierte Gitter mit $a = 4,30 \text{ \AA}$ übergehen können, entsprechend dem Strukturfaktor einen erhöhten Intensitätsbeitrag zu den Reflexen (311) und (331) liefern, während wir die Heraufsetzung der übrigen Intensitäten und der Streuschwärzung mit der metallischen Oberflächenreflexion in Verbindung bringen. Eine Zerstörung des flächenzentrierten Gitters zugunsten des raumzentrierten findet offensichtlich nicht statt, da die Reflexe nicht verwaschen werden, geschweige neue, 4,30 zuzuordnende Reflexe, etwa (110) oder (112) auftreten; sie ist auch, was die Raumbeanspruchung des *Na*-Atoms mit einem Radius von $1,86 \text{ \AA}$ angeht, nicht notwendig. Denn nach Entfernung des *Cl* bietet das Wirtgitter mit seinen Dimensionen genügend Platz und kann darum um so leichter zur Beibehaltung seines Gittertyps zwingen. — Die Reflexion ist sogar so stark, daß außer $W_{L\beta_1}$ auch noch $W_{L\beta_{2-3}}$ auftritt, genau so bei Film 4, dem Kathoden-belichteten Mischkristall. Außerdem ergeben sich aber noch einige zusätzliche Reflexe, für die eine Erklärung zunächst nicht gegeben werden kann: Reflex 1 (gemeinsam mit dem Mischkristall) mit $\lambda = 0,8132$ und Reflex 13 mit $\lambda = 1,8066$. Sie fallen weder mit einer diskutierbaren Wellenlänge zusammen, noch liegt eine solche in ihrer Nähe. Reflex 7 kommt mit $\lambda = 1,676$ zwar der doppelten Wellenlänge von Reflex 1 sehr nahe, doch auch hiermit kommt man in einem Erklärungsversuch nicht weiter.

Abgesehen davon, daß die Intensitäten des Films 4 gegen die von Film 1 auch im Durchschnitt heraufgesetzt sind und daß mehr Reflexe auftreten, ist bei 1 allein der Reflex 9 auch wieder nicht erklärbar. Jedenfalls ist allgemein festzustellen, daß ein Reflex mit einem $\sin^2\theta$ von 0,04143 als (200)-Reflexion eines Übergitters nicht erscheint, geschweige Spuren einer auch noch so schwachen Schichtlinie. Die bei Film 4 ausgesprochen verwaschenen Reflexe 16 und 19 können auch nur als solche registriert werden.

Eine Beobachtung muß noch festgelegt werden: Die 1. Schichtlinie der Mischkristalle, d. h. die Reflexe (113) und (331), sind gegenüber den reinen *NaCl*-Kristallen wesentlich schwächer, obwohl sie, da außerdem *Ag* im Gitter ist, im Gegenteil stärker sein müßten. Denn der Wert des Strukturfaktors für diese Linien wird in erster Näherung beeinflusst durch die Differenz der Elektronenzahlen von *Cl* und *Na*, resp. *Ag*. Diese Differenz ist bei *Ag* und *Cl* = 28, bei *Na* und *Cl* = 8, also sollte die Intensität im Mischkristall heraufgesetzt sein, wenn auch nur um einen geringen Betrag, auf keinen Fall aber um soviel deutlich schwächer sein.

Für alle Aufnahmen wurde als Fixpunkt für die Vermessung ein gemeinsamer Wert von (200) $Cr_{K\alpha}$ genommen, da bei einem Kamera-Ø von 76,4 mm keine Differenzen mehr erscheinen.

Zusammenfassung.

Unsere Überlegungen über die Möglichkeiten des Auftretens von Übergittern, die wir auf wenige, präzise Fälle beschränkt wissen möchten, konnten weder durch eine Methode ihrer Untersuchung mit Hilfe extrem-langwelliger Röntgenstrahlen, die wir eigens zu diesem Zwecke ausgearbeitet hatten, noch mit Hilfe normal-langwelliger Röntgenstrahlen bei kleinen Ablenkungswinkeln bisher ihre einwandfreie Bestätigung finden. Wir sind jedoch überzeugt, daß der Hauptgrund dieses vorläufigen Fehlergebnisses dem Umstand zuzuschreiben ist, daß die Züchtung von Mischkristallen mit ganz bestimmten Mischkonzentrationen ungemein große Schwierigkeiten bereitet, zumal im Hinblick auf die Konzentrationsänderungen beim Ziehen selbst und durch die Verdampfung beim Ziehen und Tempern. Dem Mischkristall als »Realkristall« mit seinen gestörten energetischen Verhältnissen von vornherein die Fähigkeit abzusprechen, eingebaute Gastionen in unserem Sinne korrekt zu ordnen, dazu liegt wohl zunächst kein Grund vor, zumal »Ordnungen« in Metallkristallen — doch auch Realkristallen — nicht zu Seltenheiten gehören (»Ordnungen« im weiteren Sinne, wie wir an anderer Stelle zeigten). —

Wir werden es auch weiter als unsere Aufgabe betrachten, von den Versuchen nicht abzulassen, die experimentellen Bedingungen an den wichtig erscheinenden Stellen zu vervollkommen, mit dem Ziele, das korrekte Übergitter röntgenographisch endlich zu erfassen. Dabei wird sich möglicherweise eine Änderung der Ausgangsbedingungen notwendig machen: Prof. P. P. Ewald machte uns gelegentlich auf folgenden Umstand aufmerksam:

Bei der berechtigten Annahme, daß die Ordnungsenergie in heteropolaren Mischkristallen durchaus nicht geringer sein wird als in Mischkristallen mit metallischer Bindung, dürften die von uns gewählten Beispiele, auf Grund der Unübersichtlichkeit und der bestehenden Schwierigkeit einer rein theoretischen Begründung der gitterenergetischen Verhältnisse in Mischkristallen, noch nicht die günstigsten Voraussetzungen für die Ausbildung von Übergittern bieten. Denn Tl und Cs , oder Na und Ag sind sich im kristall-chemischen Sinne sehr ähnlich, d. h. sie haben ähnliche Ionenradien und damit einen ähnlichen Raumbedarf, Voraussetzungen für lückenlose Mischkristallreihen, deren Vorteile wir uns gerne zunutze machten. Unter der Voraussetzung jedoch, daß weniger

die atomenergetischen Verhältnisse der einzelnen Kristallbausteine als ihr Raumbedarf einen maßgeblichen Einfluß auf die Gitterenergie und bei einem Mischkristall auf die Ordnungsenergie haben wird, werden wir Mischkristalle mit Ionen sehr wenig ähnlichen Raumbedarfs wählen müssen, um bei einer Unordnung möglichst gestörte Gitterenergien anzutreffen, bei einer Ordnung im Übergitter dagegen möglichst befriedigte. Dabei müssen wir allerdings die Einschränkung von lückenloser Mischbarkeit zu einer Mischbarkeit mit mehr oder weniger großen Mischungslücken in Kauf nehmen. Doch dürften sich Systeme finden, in denen Mischkristalle mit den von uns gewünschten Mol-Prozenten möglich sind.

Wir werden es uns angelegen sein lassen, bei der weiteren Verfolgung unseres Zieles diese Überlegungen experimentell zu prüfen.

Herrn Prof. Dr. H. Steinmetz danke ich herzlich für seinen fördernden Rat und für die Bereitstellung der Mittel und Apparaturen des Instituts.

Literaturverzeichnis.

Es sei auf die Literaturangaben im Text verwiesen und

1. in H. Mark, Die Verwendung der Röntgenstrahlen in Chemie und Technik, S. 517 (1930).
2. in U. Dehlinger u. F. Giesen, Über den Zusammenhang zwischen regelmäßiger Atomverteilung und Resistenzgrenzen, Z. f. Metallkunde **24**, S. 197 (1932).

Ferner:

3. Tammann, G., Die chem. u. galvan. Eigenschaften von Mischkristallreihen usw., 1919 bei L. Voß in Leipzig.
4. Tammann, G., Z. anorgan. allg. Chem. **107** (1919), **130** (1923), **143** (1925).
5. Tammann, G., Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 1918, S. 296/318, ref. in Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. 1921, 2. Bd., S. 267.
6. Z. Kristallogr., Ref. Teil 2, S. 209.
7. Z. Kristallogr., Ref. Teil 1, S. 139.
8. Goldschmidt, V. M., Z. techn. Physik **8** (1927).
9. Le Blanc, M., u. Rößler, A., Z. anorg. allg. Chem. **143** (1925).
10. Broomé, B. H., Z. anorg. allg. Chem. **143** (1925).
11. Bain, E. C., Chem. metallurg. Engng. **26** (1922), **28** (1923).
12. Masing, G., Z. anorg. allg. Chem. **118** (1921), S. 293.
13. Halla u. Staufer, Z. Kristallogr. **67** u. **68** (1928).
14. Barth, T., u. Lunde, G., Z. physik. Chem. **122** (1926).
15. Vegard, L., Vid. Skrift. I, 1921, No. 6, Kristiania.
16. Erdal, A., Vid. Akad. Avh. I, 1925, No. 12, Oslo.
17. Vegard, L., u. Hauge, Th. Z. Physik **42** (1927).
18. Vegard, L., Z. Physik **43** (1927).
19. Vegard, L., Vid. Akad. Avh. I, 1927, No. 11, Oslo.
20. Vegard, L., u. Dale, H. Z. Kristallogr. **67** (1928).
21. Aanerud, K., Vid. Akad. Avh. I, 1931, No. 13, Oslo.

22. Vegard, L., Z. Physik **71** (1934).
23. Ringdal, H. Th., Z. Kristallogr. **82** (1932).
24. Smekal, A., Intern. Phys. Kongr., Sept. 1927 (V.).
25. Smekal, A., Z. Physik **55** (1929).
26. Rexer, E., Z. Kristallogr. **78** (1934).
27. Edner, A., Z. Physik **73** (1932).
28. Schönfeld, H., Z. Physik **75** (1932).
29. Metag, W., Z. Physik **78** (1932).
30. Köhler, J., Z. Physik **78** (1932).
31. Rexer, E., Z. Physik **75** (1932).
32. Rexer, E., Z. Physik **70** (1934).
33. Rexer, E., Z. Physik **76** (1932).
34. Smekal, A., Z. Metallkde **24**, S. 121 ff. (1932).
35. Smekal, A., Physik. Z. **35**, S. 643 ff. (1934).
36. Laves, F., Fortschr. d. Min. usw. **19** (1935).
37. Laves, F., u. Nieuwenkamp, W. Z. Kristallogr. **90**, 273—278 (1935).
38. Laves, F., Z. Kristallogr. **90**, 279—282 (1935).
39. Nieuwenkamp, W., Z. Kristallogr. **90**, 377—380 (1935).

Große Einkristalle aus Schmelzen:

40. Kyropoulos, S., Z. anorg. allg. Chem. **154** (1926).
41. Stöber, F., Z. Kristallogr. **61** (1925).

München, im Januar 1935.

Mineralogisch-Geologisches Institut der Technischen Hochschule.

Eingangen den 12. Juli 1935.

Zur Temperaturabhängigkeit der Plastizität.

Von H. Ekstein.

Untersuchungen an einer Reihe von niedrig schmelzenden Metallkristallen haben ergeben, daß bei ihnen die Plastizität nur wenig temperaturabhängig ist und daß auch bei sehr niedrigen Temperaturen ($1,2^\circ K$) eine merkliche Plastizität auftritt¹). Es wurde daraus geschlossen, daß die Plastizität keine Folge der thermischen Atombewegungen ist, daß vielmehr der Grundvorgang athermischer Natur ist, dem sich im Maße der Temperatursteigerung thermische Effekte überlagern. Dabei blieb die Frage offen, ob auch hoch schmelzende Metalle und Ionenkristalle das gleiche Verhalten zeigen. Völlig anders müßte die Abhängigkeit der Plastizität von der Temperatur bei amorphen Stoffen sein. Hier wird ein thermisch bedingter Plastizitätsmechanismus (Platzwechselforgänge) angenommen, woraus außerordentlich ausgeprägte Steigerung der Plastizität mit zunehmender Temperatur folgt²). Durch Untersuchung des Einflusses der Temperatur auf die Plastizität von Wolfram, von Steinsalzkristallen und von amorphem Bakelit hoffe ich einen Beitrag zu dieser Frage zu liefern. Im Zusammenhang damit wurden einige Beobachtungen über die Orientierungsabhängigkeit der plastischen Initialspannung bei Steinsalztorsion, über den Zerreißmechanismus und den Bauschinger Effekt angestellt.

1. Hoch schmelzendes Metall: Wolfram.

Ziel der Untersuchung war, festzustellen, ob Wolfram bei der Temperatur der flüssigen Luft noch merkliche Plastizität zeigt und, wenn ja, wie sich die Streckgrenze bei der Temperatur der flüssigen Luft zu der bei Zimmertemperatur verhält. Da bei den in Frage kommenden Temperaturen nur mit einer geringen plastischen Verformung zu rechnen war, mußte auf größte Empfindlichkeit der Registrierung der Deformation geachtet werden. Es schien daher zweckmäßig, nicht Drähte, sondern Wendeln (enggewundene Spiralen) dem Zugversuche zu unterwerfen³).

Die Dehnung wurde im Polanyischen Fadendehnungsapparat vorgenommen. Die Dehnungsgeschwindigkeit betrug etwa $0,0025 \text{ mm/sec}$.

1) Polanyi, M., und Schmid, E., Naturwiss. **17** (1929) 304; Boas, W., und Schmid, E., Z. Physik **64** (1930) 845; Meissner, W., Polanyi, M., und Schmid, E., Z. Physik **66** (1930) 477.

2) Becker, R., Physik. Z. **26** (1925) 949.

3) Vgl. Becker, R., und Boas, W., Metallwirtsch. **8** (1929) 317.

Als Proben dienten polykristalline Wolframwendeln von verschiedener Feinkörnigkeit, Drahtquerschnitt und Windungszahl. Die vier Sorten sind in der Tabelle I hinsichtlich ihrer äußeren Form und ihrer Herstellungsart und durch die Röntgenbilder Fig. 1 a—d hinsichtlich ihrer Korngröße charakterisiert¹⁾.

Tabelle I.

	Draht- ϕ -mm	Kern- ϕ -mm	Windungen/cm	Herstellungsart
A	0,092	0,19	65	Nach dem Glühen spiralisiert
B	0,106	0,40	65	Nach dem Spiralisieren gegläht
C	0,113	0,40	52	» » » »
D	0,106	0,40	61	» » » »

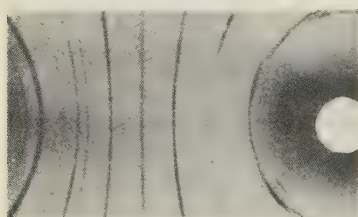


Fig. 1a. Wolfram A.

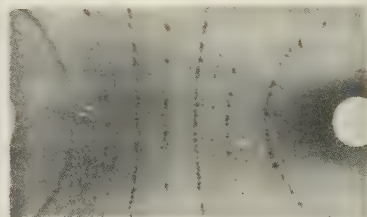


Fig. 1b. Wolfram B.

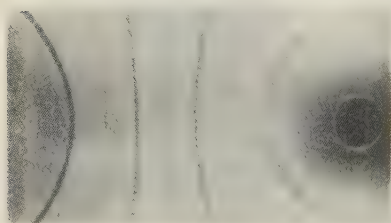


Fig. 1c. Wolfram C.

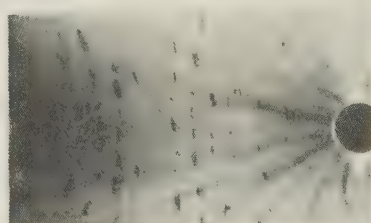


Fig. 1d. Wolfram D.

Fig. 1a—d. Debye-Scherrer-Diagramme der Wolframwendeln.

Die Diagramme Fig. 2a—c geben einige der erhaltenen Last-Dehnungskurven wieder. Da es auf eine genauere Spannungsanalyse nicht ankam, erfolgte die Auswertung genau wie bei der einfachen Fadendehnung. σ gibt also die Last in Gramm an, bezogen auf den Drahtquerschnitt, und ϵ die prozentische Verlängerung.

1) Die Proben wurden freundlicherweise von der Osram-Studiengesellschaft in Berlin zur Verfügung gestellt.

Die Proben der Sorte *D* sind, wie das Röntgenbild zeigt, recht grobkörnig. Daher zeigten orientierende Vorversuche eine ungewöhnliche Streuung der Last-Dehnungskurven. Um diese individuellen Verschiedenheiten zu eliminieren, wurden an einer Probe zwei oder mehr Versuche bei verschiedener Temperatur gemacht. Ich dehnte zunächst etwas bei Zimmertemperatur; dann wurde die Wendel entlastet und unter flüssiger Luft wieder bis zum Auftreten deutlicher Plastizität gedehnt (Fig. 2d).

Als Streckgrenze wurde diejenige Spannung angenommen, bei der die erste deutliche Abweichung von der elastischen Geraden auftrat.

Das Ergebnis der Zugversuche ist bei allen vier Sorten im wesentlichen das gleiche: neben einigen Proben, die spröde reißen, zeigen zahlreiche andere deutliche Plastizität. Die Streckgrenze bei -185°C ist

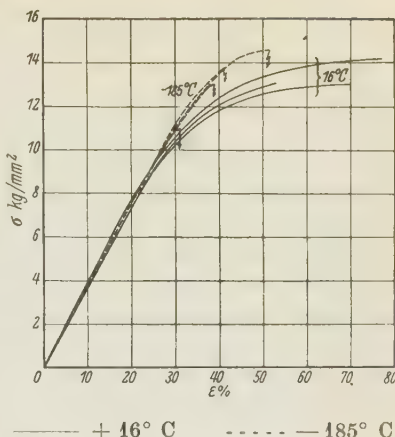


Fig. 2a. Last-Dehnungs-Diagramme der Wolframwendeln A bei -185° und $+16^{\circ}\text{C}$.

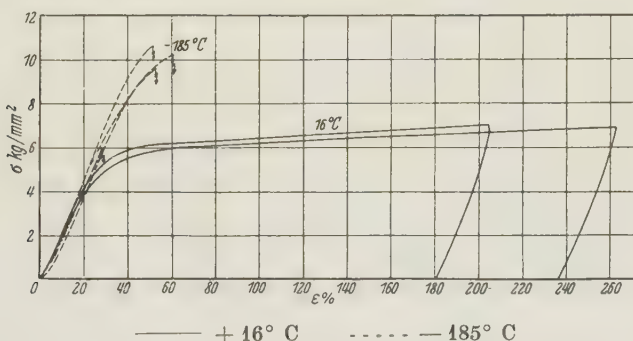


Fig. 2b. Last-Dehnungs-Diagramme der Wolframwendeln B bei -185° und $+16^{\circ}\text{C}$.

gegenüber der bei Raumtemperatur nur wenig erhöht; die beiden Streckgrenzen verhalten sich etwa wie 1,2:1 bei A und C und wie 2:1 bei B und D. Die Streckgrenze von Wolfram zeigt also im untersuchten Temperaturgebiet eine ähnlich geringe Temperatur-

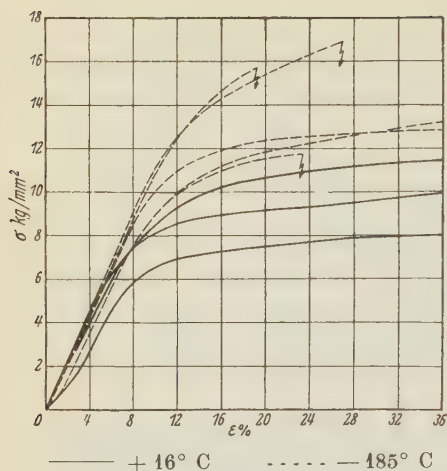


Fig. 2c.

Fig. 2c. Last-Dehnungs-Diagramme der Wolframwendeln C bei -185° u. $+16^\circ$ C.

abhängigkeit wie die kritische Schubspannung bei Zn- und Cd-Kristallen¹⁾.

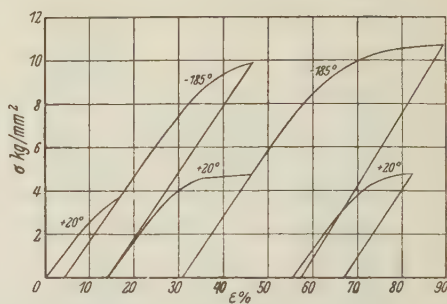


Fig. 2d.

Fig. 2d. Last-Dehnungs-Diagramme einer Wolframwendel D; aufeinanderfolgende Belastungen bei $+20^\circ$ und -185° C.

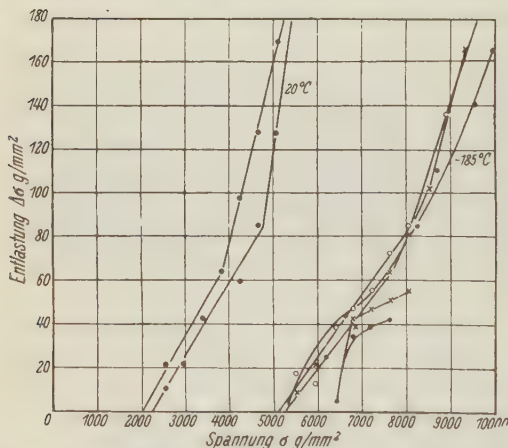


Fig. 3. Entspannung (»Fließen«) pro Minute in Abhängigkeit von der Anfangsspannung.

Wolfram B, $+16^\circ$ C und -185° C.

Diagramm Fig. 3 zeigt schließlich das Ergebnis von Fließversuchen an Proben der Sorte B. Bei der Bauart des benutzten Polanyi-schen Apparates macht sich das Fließen durch ein Absinken der Last erkennbar. Im Diagramm ist das Absinken der Spannung in einer Minute in Abhängigkeit von der Anfangsspannung angegeben. Es ergibt sich, daß gleiche Fließbeträge bei -185° C bei etwa doppelt so hoher Spannung wie bei Zimmertemperatur liegen.

1) Boas, W., und Schmid, E., Z. Physik **61** (1930) 767; Fahrenheit, W., und Schmid, E., Z. Physik **64** (1930) 845.

2. Ionenkristall: Steinsalz.

a) Kristallherstellung. Die Kristalle wurden nach dem Verfahren von Kyropoulos¹⁾ aus der Schmelze gezogen. Als Ausgangsmaterial diente *NaCl* »mit Garantieschein« von Kahlbaum. Als Tiegelmaterial wurde zunächst Platin verwendet, später jedoch auf Grund der Arbeit von Edner²⁾, der unregelmäßige Solbildung in so hergestellten Kristallen nachwies, zu Porzellantiegeln übergegangen. Tiegel der Staatl. Porzellanmanufaktur, Berlin, haben sich dabei besonders bewährt. Die durch Ziehen aus der Schmelze erhaltenen Kristalle (25 Stück) hatten säulenförmige Gestalt von wechselndem Querschnitt (etwa 15 bis 20 mm \varnothing und Längen bis zu 20 cm). Diese Kristalle wurden der Länge nach zerschnitten und aus den Stücken die einzelnen Proben gedreht. Schließlich wurde noch ein großer Kristall von etwa 60 mm \varnothing und 100 mm Länge gezogen, aus dem Proben verschiedener Orientierung geschnitten werden konnten. Die Proben tragen zur Kennzeichnung ihrer Herstellungsart Buchstaben, die in Tabelle II erklärt sind. Jeder einzelne Rohkristall wurde mit einer römischen Ziffer, die daraus verfertigten Proben mit arabischen Ziffern, beginnend von oben (dem zuerst gezogenen Kristallteil) bezeichnet, z. B. *B V*₁.

Tabelle II.

	\varnothing des Rohkristalls	Tiegelmaterial
<i>A</i>	10—20 mm	Platin
<i>B</i>	10—20 mm	Porz. Haldenwanger
<i>C</i>	10—20 mm	Porz.-Manuf. Berlin
<i>D</i>	~60 mm	Porz.-Manuf. Berlin

Die ohne besondere Maßnahmen nach dem Kyropoulos-Verfahren hergestellten Kristalle sind meist nach der Würfelkante orientiert, so daß bei den Typen *A*, *B* und *C* auch die Proben nur Würfelstäbchen sein könnten. Die Erzwingung gewünschter Orientierungen gelingt jedoch leicht, wie bei der Züchtung von Metallkristallen, durch Benützung geeigneter Impfkristalle. An die Zugstange wird ein Kristall der gewünschten Orientierung ($\varnothing \sim 5$ mm) befestigt. Dieser wird in die überhitzte Schmelze tief eingetaucht, bis einige Zentimeter abgeschmolzen sind; dann wird abgekühlt und in der üblichen Weise gezogen. Die Kristalle erhielten in allen Fällen die gewünschte Orientierung.

Die Proben wurden, wie erwähnt, zylindrisch abgedreht. Sie hatten Durchmesser von 4—7 mm und Längen von 30—60 mm, je nach den zu-

1) Kyropoulos, S., Z. anorg. allg. Chem. **154** (1926) 308.

2) Edner, A., Z. Physik **73** (1932) 623.

fälligen Beschädigungen, die der Rohkristall beim Zerlegen erlitt. Die Proben wurden dann 6 Stunden lang bei 600°C getempert und im Ofen abgekühlt, da diese Temperungsmethode die ausgeglichesten Kristalle ergibt¹⁾. Die Proben hatten stellenweise längs Mantellinien aufgerauhte Oberflächen. Um den Einfluß dieser kleinen Oberflächenrisse auf die Plastizität festzustellen, wurde eine Probe (DI_2) in verdünnter Salzlösung leicht abgeätzt und dann getempert. Die Oberfläche zeigte unter dem Mikroskop keine Schädigung. Beim Torsionsversuch zeigte DI_2 eine eher zu hohe Streckgrenze, die jedoch aus dem sonstigen Streugebiet nicht herausfiel (s. Tabelle III). Die Proben, welche zu Versuchen in Temperaturbädern oder im Strahlungs-ofen dienen sollten, wurden nicht auf der ganzen Länge zylindrisch gedreht, sondern behielten an den Enden verdickte Köpfe, die dann auf Vierkantform geschliffen wurden.

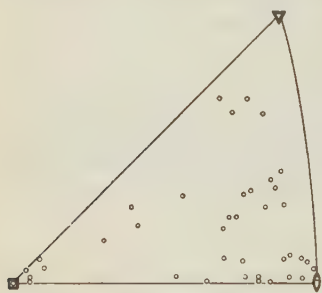


Fig. 4. Kristallographische Orientierung der untersuchten Stäbchen in stereographischer Projektion.

Die Kristallproben wurden zwischen gekreuzten Nicols und mit Laue-Aufnahmen auf Spannungs- und Deformationsfreiheit untersucht. Es konnte weder Depolarisation noch Asterismus festgestellt werden. Die Orientierung wurde ausschließlich röntgenographisch nach dem Drehkristallverfahren bestimmt.

Die Gesamtheit der Orientierungen der untersuchten Kristalle ist in stereographischer Projektion dargestellt (Fig. 4).

b) Spannungsanalyse für den Torsionsversuch. Während es im normalen Zugversuch wegen der geringen auftretenden Verformungen schwierig ist, einwandfreie Last-Dehnungskurven zu erhalten, gelingt es im Fall der Torsion mit einfachen Mitteln, die Verformung hinreichend genau zu verfolgen. Die Kristalle wurden daher zur Untersuchung ihrer Plastizität statischer Torsion unterworfen. Der Plastizitätsbeginn zeigt sich dabei stets deutlich durch Abweichen von der Hookeschen Geraden.

Der Nullpunkt des Koordinatensystems liege irgendwo auf der Achse des zylindrischen Kristalls, diese selbst sei die Z-Achse. Die Z-Achse schließe mit dem Lot der Gleitebene den Winkel ϱ ein, mit der Gleitrichtung den Winkel λ . Die X-Achse des Koordinatensystems sei die Schnittlinie des Kreisquerschnittes mit der Ebene, die vom Gleitflächenlot und der

1) Rexer, E., Z. Physik 75 (1932) 777.

Z-Achse aufgespannt wird. Dann hat der Spannungstensor die Komponenten¹⁾:

$$\begin{aligned} X_x = Y_y = Z_z = X_y = Y_x = 0; \quad Y_z = Z_y = -(2M/R^4\pi)x \\ Z_x = X_z = (2M/R^4\pi)y, \end{aligned} \quad (1)$$

wo R der Radius des Zylinders und M das Drehmoment ist. Daraus ergeben sich die Komponenten des Spannungsvektors auf die Gleitfläche:

$$\begin{aligned} X_n = Ay \cos \varrho; \quad Y_n = -Ax \cos \varrho; \quad Z_n = -Ay \sin \varrho \\ A \equiv (2M/R^4\pi). \end{aligned} \quad (2)$$

Wenn g die Gleitrichtung bezeichnet, so sind deren Richtungskosinus:

$$\begin{aligned} \cos(g, X) = \cotg \varrho \cos \lambda; \quad \cos(g, Y) = \sqrt{1 - (\cos^2 \lambda / \sin^2 \varrho)} \\ \cos(g, Z) = \cos \lambda. \end{aligned} \quad (4)$$

Dann ist die Komponente der Spannung in der Gleitrichtung

$$\tau_w = A \left(y \cos \lambda \frac{\cos 2\varrho}{\sin \varrho} - x \cos \varrho \sqrt{1 - \frac{\cos^2 \lambda}{\sin^2 \varrho}} \right). \quad (5)$$

Wir transformieren diese Funktion auf Polarkoordinaten s, ϑ des Kreisquerschnittes. Weiter beschränken wir die Betrachtung auf den Zylindermantel $s = R$, weil ja nach (4) alle Spannungsgrößen linear mit s zunehmen, so daß das größte τ_w sicher auf dem Umfang liegt. Führen wir noch die größte überhaupt auftretende Schubspannung

$$\tau = (2M/R^3\pi) \quad (6)$$

ein, so wird

$$\tau_w/\tau = \sin \vartheta \cos \lambda (\cos 2\varrho / \sin \varrho) - \cos \vartheta \cos \varrho \sqrt{1 - (\cos^2 \lambda / \sin^2 \varrho)}. \quad (7)$$

Wir suchen nun das Maximum dieser Funktion auf, indem wir setzen

$$\frac{d(\tau_w/\tau)}{d\vartheta} = \cos \vartheta \cos \lambda \frac{\cos 2\varrho}{\sin \varrho} + \sin \vartheta \cos \varrho \sqrt{1 - \frac{\cos^2 \lambda}{\sin^2 \varrho}} = 0. \quad (8)$$

Durch Quadrieren und Addieren der Gleichungen (7) und (8) erhält man

$$\begin{aligned} \left(\frac{\tau_w}{\tau} \right)^2 &= \cos^2 \lambda \frac{\cos^2 2\varrho}{\sin^2 \varrho} + \cos^2 \varrho \left(1 - \frac{\cos^2 \lambda}{\sin^2 \varrho} \right) \\ &= \cos^2 \lambda \cos^2 \varrho \left(\frac{4 \cos^2 2\varrho}{\sin^2 2\varrho} + \frac{1}{\cos^2 \lambda} - \frac{1}{\sin^2 \varrho} \right). \end{aligned} \quad (9)$$

1) Vgl. z. B. Voigt, Lehrb. d. Kristallphys. S. 636.

Mit Hilfe der Identität

$$4 \cotg^2 2\varrho - \cotg^2 \varrho = \tg^2 \varrho - 2 \quad (10)$$

können wir (9) vereinfachen:

$$\tau_w/\tau = \cos \lambda \cos \varrho \sqrt{\tg^2 \lambda + \tg^2 \varrho - 2}. \quad (11)^1$$

Unter der Annahme, daß für den Plastizitätsbeginn bei Torsion ebenfalls das Schmid'sche Schubspannungsgesetz gilt, daß also die Torsionsstreckgrenze an die Erreichung einer bestimmten kritischen Schubspannung im wirkenden Translationssystem geknüpft ist, kann aus Formel (11) in Verbindung mit (6) die Orientierungsabhängigkeit des zur plastischen Verdrehung führenden Drehmomentes M_k berechnet werden.

Wir haben jetzt die Funktion (11) auf die speziellen Verhältnisse bei Steinsalz anzuwenden. Dieses hat bekanntlich die Dodekaederebene als Gleitebene, in der nur eine Gleitrichtung, die Flächendiagonale, liegt. Ein Steinsalzkristall besitzt also sechs Gleitsysteme. Die Funktion (11) ist nun in λ und ϱ symmetrisch. Die physikalische Bedeutung dieses Umstandes liegt in folgendem: es gehören von den sechs Gleitsystemen je zwei so zu einander, daß die Gleitrichtung des einen das Gleitflächenlot des anderen ist, und das Gleitflächenlot des ersten die Gleitrichtung des anderen²⁾. Wegen der Symmetrie von (11) in λ und ϱ ist also für je zwei einander zugeordnete Systeme τ_w/τ gleich, so daß die plastische Gleitung in diesen beiden Systemen bei gleichem Moment M beginnt, wenn auch an verschiedenen Stellen des Umfanges. Von den so übrigbleibenden drei Werten τ_w/τ muß der größte ausgewählt werden, um das kritische Moment M_k zu ergeben. Man überzeugt sich, daß dies derjenige Wert ist, der zum kleinsten Winkel λ oder ϱ gehört. Geometrisch bedeutet dies: es sind stets diejenigen zwei, untereinander gleichberechtigten, Gleitsysteme bevorzugt, deren Gleitflächenlot bzw. Gleitrichtung den kleinsten Winkel mit der Zylinderachse einschließt. Bei der Rechnung braucht man also immer nur ein Wertepaar λ, ϱ in Betracht zu ziehen. Wir wollen nun einige Extremfälle betrachten.

1. Zylinderachse \parallel [110]. Bevorzugt sind: die Dodekaederfläche, die der Achse parallel ist, und die, welche auf ihr senkrecht steht. Für diese Systeme ist $\tau_w/\tau = 1$. Die Gleitung erfolgt einmal an zwei gegenüberliegenden Stellen des Mantels tangential, das andere Mal parallel

1) Die Berechnung der Schubspannungen in den wirksamen Translationssystemen und der Normalspannung in Spaltflächen ist bereits von H. I. Gough und Mitarbeitern (z. B. *Fatigue Phenomena*, Cantor Lectures, Roy. Soc. of Arts, London, 1928) durchgeführt. Hier wird eine etwas andersartige Ableitung gegeben.

2) Schmid, E., und Vaupele, O., *Z. Physik* 56 (1929) 308.

der Z-Achse. Die übrigen vier Systeme sind gleichwertig, weisen aber geringere Schubbeanspruchung auf. τ_k sollte bei dieser Orientierung den kleinsten möglichen Wert annehmen und gleich der im Zugversuch ermittelten Initialschubspannung sein.

2. Zylinderachse $\parallel [100]$. Für alle Systeme ist $\tau_w/\tau = 0$. Dieser Kristall sollte im Torsionsversuch also vollkommen spröde sein.

3. Zylinderachse $\parallel [111]$. Alle sechs Systeme sind gleichwertig.
 $\tau_w/\tau = 0,82$.

Die allgemeine Orientierungsabhängigkeit der Torsionsstreckgrenze zeigt Fig. 5 in stereographischer Projektion. Es ist der reziproke Wert von τ_w/τ eingetragen, der ein unmittelbares Maß des zur plastischen Verformung erforderlichen Drehmomentes ist.

Wenden wir uns jetzt der Analyse der Reißbedingung zu. Für den Zugversuch gilt hier das Sohnckesche Normalspannungsgesetz, nach dem das Zerreißen an die Erreichung einer bestimmten Normalspannung auf die Würfelebene gebunden ist¹⁾.

Wie ist dieses Gesetz für den Fall des inhomogenen

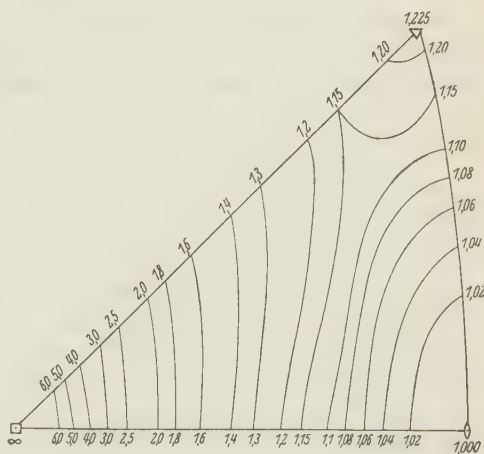


Fig. 5. Orientierungsabhängigkeit der relativen wirksamen Schubkomponente τ/τ_w .

Spannungszustandes zu verallgemeinern? Man könnte zunächst versuchen, das Sohnckesche Gesetz modellmäßig so zu interpretieren, als wären zwei starre Platten (die Netzebenen der Würfelflächen) mit einer überall gleichen Haftfestigkeit aneinander geklebt, so daß zu ihrer Trennung eine bestimmte Normal-Zugkraft erforderlich ist, die der Größe der zu trennenden Flächen proportional sein muß. Dann wäre die Verallgemeinerung einfach so vorzunehmen, daß das Integral der Normal-Zugspannung über eine Würfelfläche, dividiert durch deren Flächeninhalt, den kritischen Zerreißwert ergeben muß. Aber dieses Integral ist identisch 0 für den Torsionsversuch²⁾. Nach (2) ist nämlich die Zugspannung

$$Z = -Ay \cos \varrho \sin \varphi - Ay \sin \varrho \cos \varphi = -Ay \sin 2\varphi, \quad (12)$$

1) Sohncke, L., Pogg. Ann. **137** (1869) 177; Schmid, E., und Vaupel, O., a. a. O. 2) Dies gilt übrigens auch für die Schubkomponente τ_w .

wenn λ jetzt den Winkel zwischen Z -Achse und Würfelfkante bezeichnet. Transformieren wir auf die Koordinaten der Würfelfläche x' , y' und integrieren wir über die Ellipse, so wird

$$\int Z dx' dy' = -A \sin 2\varrho \int_{-R/\cos \lambda}^{+R/\cos \lambda} \int_{-R}^{+R} y' dx' dy' = 0. \quad (13)$$

Daher ist die erwähnte Modellvorstellung, als ob die Würfelflächen bei bestimmter Spannung auf einmal auseinander reißen würden, für diesen Fall unbrauchbar. Wir werden vielmehr, ähnlich wie bei der Translation, ein lokales Zerreißen an den Stellen hinreichender Normal-Zugspannung zu erwarten haben. Allerdings ist auf zwei charakteristische Unterschiede gegenüber dem Fall der Translation hinzuweisen: Erstens haben wir beim Zerreißen nach dem ersten Auseinanderklaffen zweier Würfelflächen ein völlig verändertes Spannungsbild. Die Kerbwirkung wird zweifellos die Erweiterung des Risses stark begünstigen, ähnlich wie beim Zugversuch. Eine mathematische Behandlung dieser Zusatzspannungen, wie sie Inglis und Griffith¹⁾ für den Zugversuch gegeben haben, liegt jedoch nicht vor. Bei der Translation hingegen bleibt nach geringfügiger Gleitung das Spannungsfeld vollkommen erhalten. — Der zweite Unterschied besteht in folgendem: die Funktion $\tau_w(\vartheta)$ ist zentral-symmetrisch, d. h. $|\tau_w|$ hat die Periode π . Bei der Zerreißspannung dagegen werden wir eine Reißbildung nur erwarten können, wo eine wirkliche Zugspannung auftritt, während die Druckspannung der Trennung entgegenwirkt. Daher werden wir (im Gegensatz zu den Goughschen Gleitlinienbildern oder zu den Querschnittsveränderungen bei Wechseltorsion²⁾) keine Zweizähligkeit des Bildes bezüglich der Zylinderachse zu erwarten haben.

Nach (12) wird der Verlauf der Zugspannung für eine Würfelfläche beschrieben durch:

$$Z = -\tau \sin 2\varrho \sin \vartheta, \quad (14)$$

wenn wir uns wieder auf den Zylindermantel beschränken. Um (14) auch für die beiden übrigen Würfelflächen anzuwenden, müssen wir das Koordinatensystem um die Z -Achse so drehen, daß die Projektion der Lote auf die XY -Ebene zur X -Achse ($\vartheta = 0$) wird. Nennen wir die hierzu erforderlichen Drehungen δ_i , so können wir für die drei Normalspannungen schreiben

$$Z_i = -\tau \sin 2\varrho_i \sin (\vartheta - \delta_i), \quad (15)$$

1) Inglis, C. E., Transact. Inst. Naval Arch. London **55** [1] (1913) 219; Griffith, A. A., Transact. Roy. Soc. (A) **221** (1920) 180.

2) Fahrenhorst, W., und Ekstein, H., Z. Metallkde **25** (1933) 306.

wobei ϑ wie bei (14) gezählt wird ($\delta_1 = 0$). Betrachten wir wieder zwei Extremfälle.

1. Zylinderachse $\parallel [100]$. $\varrho = 0, \frac{1}{2}\pi, \frac{1}{2}\pi$. Z verschwindet überall. Für einen so orientierten Kristall ist nicht nur der Dodekaeder-Translationsmechanismus, sondern auch die normalspannungsbedingte Würfelspaltung im Torsionsversuch ausgeschlossen. Das Zerreißen sollte hier also andersartig erfolgen.

2. Zylinderachse $\parallel [110]$. $\varrho = \frac{1}{2}\pi, \frac{1}{4}\pi, \frac{1}{4}\pi$. Die erste Würfel­fläche ist zugspannungsfrei, die beiden anderen haben die größtmöglichen Zugspannungen. Die Punkte, an denen die beiden letzten Systeme die Maximalzugspannung erreichen, sind um π gegeneinander verdreht.

Fig. 6b zeigt den Zugspannungsverlauf für eine spezielle Orientierung, an der auch der Vergleich mit der Erfahrung durchgeführt wurde (vgl. Abschnitt e).

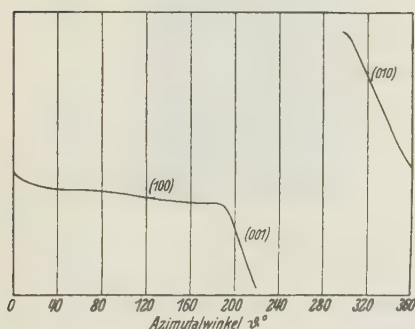


Fig. 6a.

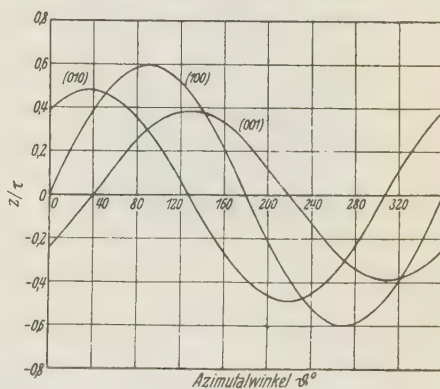


Fig. 6b.

Fig. 6a. Abwicklung des Mantels DI_3 mit einem zusammenhängenden Anriß.

Fig. 6b. Verlauf der Zugspannung auf den drei Würfel­flächen von DI_3 .

Eine allgemeine Berechnung der maximalen Normalzugspannungen, etwa analog zur Translation, wurde nicht vorgenommen. Nach dem oben Gesagten könnte eine solche nichts über das zum makroskopischen Zerreißen erforderliche Moment aussagen, da dieses vielmehr von den höchst unübersichtlichen Vorgängen nach der ersten Rißbildung abhängt. Die erste Rißbildung dagegen, über die man wohl analytisch etwas voraussagen könnte, ist experimentell schwer festzustellen, zumal bei zylindrischen Kristallen.

c) Der Torsionsapparat. Die Torsionsversuche im Temperaturgebiet von -250° bis 300°C wurden mit dem in Fig. 7a schematisch wieder-

gegebenen Apparat ausgeführt¹⁾. Die vertikal stehende Torsionsachse A ist in zwei Kugellagern L_1 und L_2 drehbar. Doch sitzt sie so lose in diesen, daß sie vertikal leicht verschiebbar ist. Von der auf ihr befestigten Rolle R_1 führt eine Schnur über eine zweite Rolle R_2 zum Schwimmergewicht G_2 , welches das wirkende Drehmoment gibt. Am unteren Ende der Achse sitzt ein Kardangelenk K_1 , das die obere Fassung hält. Die untere Fassung wird von vier Neusilberstangen St von oben gehalten. Auch sie ist vom Kardangelenk K_2 allseitig beweglich gemacht. Das Gewicht der Achse und des Gelenks K_1 wird durch das Gegengewicht G_1 aufgehoben.

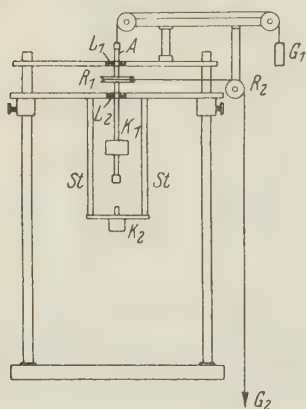


Fig 7 a.

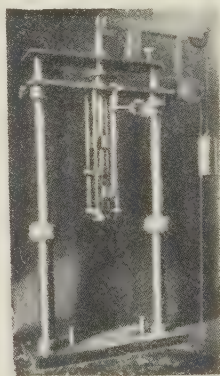


Fig. 7 b.

Fig. 7 a. Schematische Darstellung des Torsionsapparates (für Temperaturen bis 300°C).

Fig. 7 b. Torsionsapparat mit eingebautem Kristall und Ablesespiegeln.

Die freie kardanische Aufhängung des Kristalls ist nötig, weil bei elastischer Torsion anisotroper Körper auch Biegung auftritt. Zwangsweise Verhinderung dieser Biegung führt zu bisweilen beträchtlichen Abweichungen von dem theoretischen Spannungsfeld.

Die Verdrillung des Kristalls wurde mit Spiegelablesung verfolgt. Hierzu wurde auf dem Kristall oben und unten je ein Magnesiumring mit drei Schrauben befestigt. Die Schrauben trugen am Ende zur Schonung des Kristalls einen Lederbausch. In den Ring wurde mit einem konischen Stift die Stange versenkt, die den Ablesespiegel trug. Die Stange war oben rechtwinklig abgelenkt, so daß der Spiegel während des Versuches dicht über dem Temperaturgefäß lag. Um eine zu starke Abkühlung

1) Vgl. Goens, E., Ann. Physik **16** (1933) 793.

bzw. Erwärmung des Spiegels zu verhindern, wurde zwischen Stange und Spiegel noch ein Stück wärmeisolierendes Material gelegt. Kleine Kontergewichte an den Magnesiumringen sorgten dafür, daß der Spiegel kein Drehmoment auf den Kristall bewirkte. Die beiden Spiegel wurden so gestellt, daß die Verdrillung mit einer Ablesung festgestellt werden konnte. Fig. 7b zeigt die Apparatur mit Kristall und Spiegeln.

Bei Temperaturen über 300°C versagte diese Anordnung. Infolge der hier erhöhten Plastizität der Kristalle traten tiefe Eindrücke der Schrauben in dem Kristall auf, was eine erhebliche Herabsetzung der Versuchsgenauigkeit herbeiführte. Für die Hochtemperaturversuche

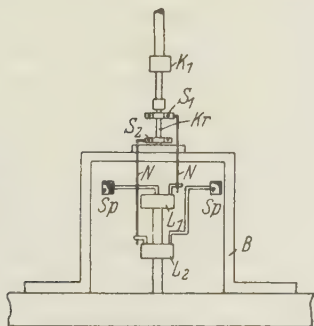


Fig. 8a.

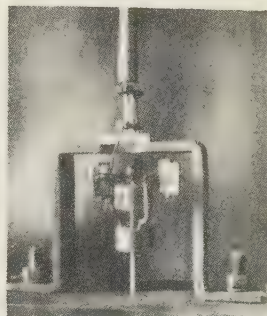


Fig. 8b.

Fig. 8a und b. Torsionsapparat für Hochtemperaturversuche.

wurde daher der Apparat in folgender Weise verändert (Fig. 8a und b): Das untere Ende des Kristalls Kr liegt fest in dem Bock B , während das obere mit der Torsionsachse vermittels des Kardangelenkes K_1 verbunden ist. Der Kristall trägt statt der Ringe Schellen S aus Nickelblech. Eine unter dem Bock fest eingebaute Achse trägt zwei Kugellager L_1 und L_2 mit Ringen. Diese Ringe tragen die Spiegel Sp , während sie selbst von den Schellen mit Hilfe von herunterragenden Stahlnadeln N geführt werden. Die Ringe werden mit den Stahlnadeln nach Einbau des Kristalls verlötet. Auf dem Bock steht beim Versuch ein zylindrischer Strahlungssofen aus Quarzglas, der mit Asbestwolle lose abgedichtet ist. Mit dieser Anordnung konnten gute Torsionskurven bis 710°C aufgenommen werden. Die Eindrücke der Schellen im Kristall waren nicht erheblich.

Bei Raumtemperaturversuchen wurden die Kristalle an ebene Endflächen der Fassungen mit den Stirnflächen aufgeklebt. Dies geschah auf einem Zentrierbock. Nach dem Erkalten wurde der Kristall mit Fas-

sungen in den Apparat eingebaut. Für höhere und tiefere Temperaturen waren die Fassungen mit quadratischen Bohrungen versehen, in die der Kristall mit Hilfe von passend geschliffenen Köpfen eingesenkt wurde.

Die Torsionsversuche wurden mit einer geringen Vorlast begonnen, um von vornherein mit einer gespannten Schnur zum Schwimmengewicht zu arbeiten. Die Vorlast wurde durch eine Fadenspannungsmessung bestimmt. Das Moment wurde dann an der Senkung des Wasserstandes mit Hilfe einer Bürette abgelesen. Die Haftreibung der Achse an den Lagern betrug etwa 40 g. mm, so daß sie vernachlässigt werden konnte.

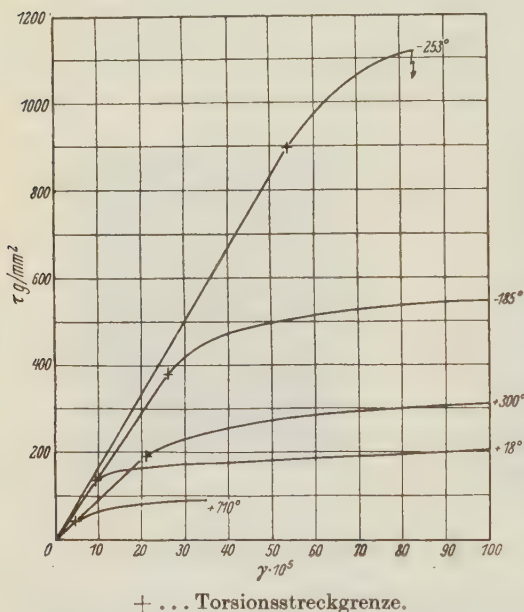


Fig. 9. Torsionskurven von Steinsalzkristallen bei verschiedenen Temperaturen.

der Verdrillungswinkel. Die Torsionsstreckgrenze τ_k wurde bei der ersten merklichen Abweichung von der Hooke'schen Geraden angenommen. Ein Absinken der Last, wie sie gelegentlich bei Zugversuchen auftritt und dann als Kriterium des Plastizitätsbeginnes dient, ist ja bei der Bauart des beschriebenen Torsionsapparates aus-

d) Torsionsstreckgrenze. Die Fig. 9 zeigt einige der erhaltenen Torsionskurven¹⁾. Eingetragen ist die Tangentialschubspannung am Mantel $\tau = 16M/\pi d^3$ als Funktion der spezifischen Tangentialschiebung eines Punktes am Mantel $\gamma = d\alpha/2l$. Dabei ist d der Zylinderdurchmesser, l die Meßlänge und α

1) Um die Zuverlässigkeit des Apparates durch Vergleich mit anderen Messungen zu prüfen, wurden die Anfangsteile von 12 Torsionskurven an Steinsalzkristallen verschiedener Orientierung elastizitätstheoretisch ausgewertet. Als mittlerer Fehler der so bestimmten Drillungsmoduln ergab sich $\pm 5,02 \cdot 10^{-10}$ bzw. $\pm 5,21 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{g}$, je nachdem die Voigtschen oder Bridgmannschen Moduln der Berechnung des theoretischen Wertes zugrunde gelegt wurden. Die wichtigste Fehlerquelle dieser Messung ist in der ungenauen Bestimmung der Meßlänge zu

geschlossen. Die Tab. III gibt eine Übersicht über die Orientierung der untersuchten Kristalle und die erhaltenen Initialschubspannungen. Die Werte τ_{wk} sind nach Gleichung (11) berechnet. Bei den Kristallen, die spröde brachen, sind die höchsten erreichten Spannungen mit einem $>$ Zeichen angegeben.

Betrachten wir zunächst die Versuche bei 16°C , so finden wir die charakteristischen Züge der theoretischen Orientierungsabhängigkeit bestätigt. Die Orientierungen in der Nähe von $[110]$ zeigen das kleinste τ_k . Bei $[100]$ erhalten wir spröden Bruch; in der Nähe von $[100]$ wächst τ_k erheblich; die ungewöhnlich starke Streuung in diesem Gebiet zeigt außerdem einen steilen Anstieg an, entsprechend Fig. 5. Die Streuungen von τ_k bei etwa gleicher Orientierung sind recht groß, so daß ein eingehender quantitativer Vergleich der Erfahrungen mit der Theorie erschwert ist. Doch ist die Streuung der nach Gleichung (11) aus den τ_k berechneten Konstanten τ_{wk} von gleicher Größenordnung wie die Streuung der rein experimentell bestimmten τ_k bei Kristallen gleicher Orientierung, so daß eine Abweichung von Gleichung (11) nicht nachweisbar ist. Zur Mittelwertbildung für τ_{wk} wurden die von Kristallen mit Orientierungen nahe der Würfelkante gelieferten Werte wegen ihrer großen Streuung nicht herangezogen. Es ergibt sich als Mittelwert

$$\tau_{wk} = 111 \text{ g/mm}^2 \pm 4,4\%.$$

Es ist schwer, diesen Wert mit der im Zugversuch ermittelten Initialschubspannung zu vergleichen, da diese je nach dem Ausgangsmaterial der Schmelzflußkristalle zwischen 75 und 135 g/mm² schwankt¹⁾. Legt man nicht die Gleichung (11) der Berechnung zugrunde, sondern die von Karnop und Sachs²⁾ angegebene Mittelwertbildung, welcher die Annahme zugrunde liegt, daß Plastizität erst nachweisbar ist, wenn der ganze Umfang des Kristalls an der Verformung teilnimmt, so ergibt sich für Achse parallel $[110]$

$$\tau_w/\tau = 0,736.$$

suchen. Man muß, infolge der Breite der Lederbäusche, mit denen die Ringe befestigt waren, mit einer Ungeauigkeit von $\pm 2 \text{ mm}$ rechnen. Diese Fehlerquelle spielt jedoch bei der Plastizitätsmessung keine Rolle.

Im Gegensatz zu den Lastdehnungskurven der meisten Zugversuche am Steinsalz, die eine starke Streuung der Meßpunkte von der (interpolierten) Kurve zeigen, waren die Streuungen von den erhaltenen Torsionskurven sehr gering. Fig. 14 zeigt zwei typische Torsionskurven.

1) Blank, F., Z. Physik **61** (1930) 727; Edner, A., Z. Physik **73** (1932) 623; Schönfeld, H., Z. Physik **75** (1932) 442.

2) Karnop, R., und Sachs, G., Z. Phys. **53** (1929) 605.

Tabelle III. Torsionsstreckgrenze und kritische Schubspannung von Steinsalz.

(ϱ_i . . . Winkel zwischen Zylinderachse und Würfelkante).

Kristall Nr.	ϱ_1	ϱ_2	ϱ_3	τ_w/τ	Tem- peratur °C	τ_k g/mm ²	τ_{wk} g/mm ²
<i>DI</i> ₄	86° 40'	45° 0'	45° 0'	0,997	16	138	138
<i>CI</i> ₁	86° 50'	47° 0'	43° 0'	0,991	16	131	129
<i>CI</i> ₃	86° 50'	49° 30'	40° 40'	0,980	16	106,5	104
<i>CIII</i> ₁	90° 0'	51° 20'	38° 40'	0,972	16	115	115
<i>CI</i> ₅	89° 15'	48° 40'	41° 20'	0,971	16	129	126
<i>CV</i> ₁	86° 20'	48° 50'	41° 30'	0,965	16	98	95
<i>BIII</i> ₁	79° 30'	51° 0'	41° 0'	0,965	16	139	134
<i>CIV</i> ₂	89° 20'	53° 0'	37° 0'	0,962	16	101	97
<i>DI</i> ₂	86° 30'	58° 0'	32° 0'	0,955	16	145	138
<i>BIV</i> ₂	79° 40'	53° 50'	38° 20'	0,944	16	103	97
<i>BII</i> ₂	77° 50'	56° 15'	35° 10'	0,914	16	134	122
<i>DI</i> ₁	64° 40'	64° 30'	37° 40'	0,787	16	116	91
<i>DI</i> ₆	77° 30'	67° 45'	26° 10'	0,714	16	159	113
<i>DI</i> ₅	66° 40'	66° 0'	34° 0'	0,713	16	113	81
<i>DI</i> ₃	78° 40'	75° 40'	18° 20'	0,513	16	180	92
<i>AVII</i> ₂	89° 40'	88° 0'	2° 0'	0,300	16	> 800	—
<i>AVI</i> ₁	86° 45'	4° 0'	88° 15'	0,081	16	480	39
<i>BXI</i> ₂	87° 45'	90° 0'	2° 30'	0,067	16	> 700	—
<i>BXI</i> ₁	87° 45'	90° 0'	2° 30'	0,067	16	> 730	—
<i>BVII</i> ₁	90° 0'	0° 0'	90° 0'	0,000	16	813	—
<i>BXII</i> ₁	90° 0'	50° 30'	39° 30'	0,981	— 253	900	885
<i>BVIII</i> ₁	83° 20'	78° 0'	14° 0'	0,417	— 253	1120	466
<i>BXIII</i> ₁	81° 30'	72° 40'	19° 30'	0,236	— 253	> 860	—
<i>AII</i> ₁	87° 30'	46° 15'	43° 45'	0,998	— 185	410	410
<i>AI</i> ₁	88° 15'	45° 30'	44° 30'	0,998	— 185	400	400
<i>AII</i> ₄	87° 15'	50° 30'	40° 0'	0,979	— 185	380	376
<i>BV</i> ₁	89° 15'	55° 0'	35° 0'	0,940	— 185	500	470
<i>AIV</i> ₁	77° 30'	57° 30'	36° 15'	0,909	— 185	430	391
<i>BX</i> ₁	64° 0'	59° 0'	43° 15'	0,870	— 185	400	352
<i>BVI</i> ₁	67° 0'	60° 15'	39° 30'	0,855	— 185	450	390
<i>BIX</i> ₁	66° 0'	61° 30'	39° 30'	0,836	— 185	> 520	—
<i>AI</i> ₂	87° 45'	85° 45'	4° 45'	0,109	— 185	> 1050	—
<i>BIII</i> ₂	80° 50'	58° 0'	34° 0'	0,900	+ 100	163	147
<i>CII</i> ₂	89° 40'	47° 0'	43° 0'	0,995	+ 200	144	143
<i>CIV</i> ₃	87° 0'	55° 20'	34° 50'	0,935	200	151	141
<i>BIV</i> ₁	82° 20'	59° 10'	32° 0'	0,880	200	151	133
<i>CIV</i> ₁	89° 50'	53° 0'	37° 0'	0,960	+ 300	181	173
<i>BI</i> ₁	75° 0'	53° 0'	41° 0'	0,940	300	207	194
<i>AIV</i> ₂	39° 0'	65° 0'	25° 0'	0,765	300	211	160
<i>BIII</i> ₃	80° 50'	58° 0'	34° 0'	0,900	+ 710	42	38

Danach wäre τ_{wk} , wenn man den obigen Wert von 111 g/mm^2 als Meßergebnis für die Dodekaederstäbchen betrachtet, 70 g/mm^2 .

Bei den höheren und tieferen Temperaturen ist die Berechnungsweise von τ_{wk} fraglich, da der Translationsmechanismus unbekannt ist. Sicher ist, daß über 100°C neben der Gleitung nach (110) noch ein anderer Mechanismus auftreten muß¹⁾, denn die nach [100] orientierten Proben zeigen hier eine erhebliche Plastizität. Die hier durchgeführte Berechnung dürfte aber im Großen zutreffend sein, da die bei Raumtemperatur so überragende Dodekaedertranslation wohl stets vorherrschend sein wird. Jedenfalls ergibt sich die Streuung der τ_{wk} -Werte auch

bei anderen Temperaturen nicht merklich größer als die bei 16°C . Eine Ausnahme bilden die beiden Versuche bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffes. Hier wurde für die Mittelwertbildung nur der Wert von B_{XII_1} berücksichtigt, weil die Orientierung dieses Kristalls von [110] nur wenig verschieden ist.

Die Temperaturabhängigkeit von τ_{wk} gibt Fig. 10 und Tab. IIIa wieder. Das auffallendste an der Kurve ist der Wiederanstieg von τ_{wk} bei

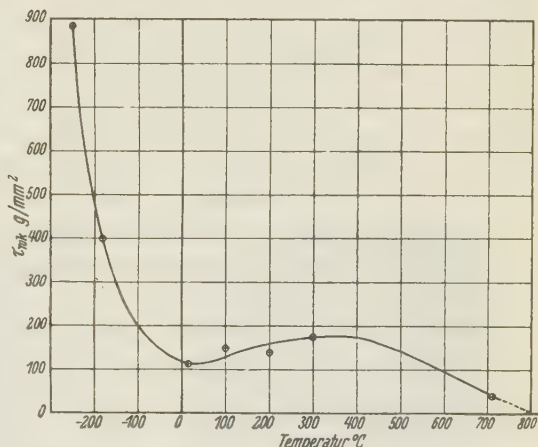


Fig. 10. Temperaturabhängigkeit von τ_{wk} .

Tabelle IIIa. Temperaturabhängigkeit von τ_{wk} .

Temperatur °C	$\tau_{wk} \text{ g/mm}^2$ (Mittel)	Zahl der berück- sichtigten Versuche	Mittlerer Fehler des Mittelwertes
— 253	885	1	—
— 185	399	7	3,4%
+ 16	111	15	4,4%
+ 100	163	1	—
+ 200	139	3	2,2%
+ 300	176	3	5,6%
+ 710	38	1	—

1) Tammann, G., u. Salge, W., Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. (Beil.-Bd.) 57 (1927) 417; Dommerich, S., Z. Physik 90 (1934) 189.

Temperaturen über 100°C . Die von Theile³⁾ mitgeteilten Lastdehnungskurven von Steinsalz lassen vermuten, daß eine analoge Erscheinung auch beim Zugversuch auftritt, wenn sie auch bei Theiles Auswertung mit Hilfe der 0,05%-Grenze nicht deutlich wird.

Fig. 10 zeigt, daß bei Steinsalz die Temperaturabhängigkeit der plastischen Initialspannung viel zu gering ist, um eine rein thermische Theorie der Plastizität zu rechtfertigen: im Temperaturbereiche von $+300^{\circ}$ bis -250°C steigt τ_{wk} höchstens um eine Größenordnung.

e) Torsionsbruch. Die Kristallproben wurden im allgemeinen nicht bis zum Zerreißen beansprucht, so daß hierüber weniger Beobachtungsmaterial vorliegt. Doch reichen die Versuche aus,

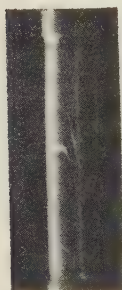


Fig. 11.
Kristall DI_3 nach
Torsionsbeanspruchung.

um die theoretischen Voraussagen nachzuprüfen. Der an fünf Kristallen beobachtete Zerreißvorgang nahm folgenden Verlauf: es bildet sich zunächst unter hörbarem Knacken ein Riß, der der stärkst beanspruchten Würfelfläche folgt. Der Riß ist mit freiem Auge deutlich erkennbar, seine Tiefe ist etwa 0,5 mm. Der Riß läuft nicht um den ganzen Kristall herum, sondern beschränkt sich auf ein Teilgebiet. Gleichzeitig mit dem Knacken erfolgt eine sprunghafte Torsionsverformung, die man im Fernrohr beobachten kann. Bei weiterer Belastung bilden sich zunächst Risse, die parallel zum ersten verlaufen, gleichzeitig erfolgt Vertiefung und Verlängerung der Risse. Später biegen einige der Risse mit einer scharfen Ecke um; sie folgen nunmehr einer neuen Würfelfläche. Es bilden sich aber auch spontan neue Risse aus, die den restlichen zwei Würfelflächen folgen. Der Kristall ist schließlich von einem engen Netz paralleler Risse überzogen. Bei jeder Erweiterung oder Neubildung eines Risses erfolgt das erwähnte Geräusch mit sprunghafter Torsion. Die Vermehrung und Vergrößerung der Risse setzt sich aber auch fort, wenn die Belastung nicht gesteigert wird. Erst nach einigen Minuten tritt Ruhe ein oder der Kristall reißt. In einem Falle (DI_6) erfolgte der Bruch, nachdem 30 Sec. lang bei konstanter Last eine immer stärkere Rißbildung an der Oberfläche aufgetreten war. Die Fig. 11 zeigt einen nicht zerbrochenen Kristall (DI_3) mit zahlreichen parallelen Rissen. Fig. 6a zeigt die Abwicklung des Mantels mit einem zusammenhängenden Riß, Fig. 6b die Spannungsverteilung auf die drei Würfelflächen.

1) Theile, W., Z. Physik 75 (1932) 763.

flächen. Ein Vergleich ergibt, daß die Verteilung der Risse im wesentlichen der Zugspannungsverteilung entspricht. Der auffallendste Unterschied besteht darin, daß die am stärksten beanspruchte Würfelfläche (100) nach beiden Seiten weiter gerissen ist, als zu erwarten war. Nach dem Vorausgeschickten ist eine solche Unstimmigkeit nicht zu verwundern, da ja die ersten Risse nach (100) das Spannungsfeld bereits verzerren. Nun ist es in Anbetracht der Analogie zum Zugversuch plausibel, daß die ersten Risse die Spannung auf die erste Reißebene erhöhen, während die beiden anderen unbeteiligt sind.

Es mag noch betont werden, daß das beschriebene langsame Zerreißen nicht bei allen Kristallen beobachtet wurde, besonders niemals bei solchen



Fig. 12.

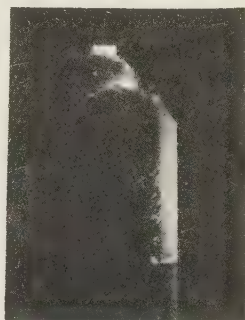


Fig. 13.

Fig. 12. Bruchstelle eines Kristalls mit Achse $\parallel [001]$.

Fig. 13. Bruchstelle eines Kristalls mit Achse $\parallel [001]$. Oben rechts die Dodekaederebene als Kontur.

der Orientierung $[110]$. Solche Kristalle reißen stets glatt und plötzlich nach einer Würfelfläche, die 45° mit der Achse einschließt.

Bei Kristallen, deren Achse einer Würfelkante parallel lag, waren die Versuche uneinheitlich. Ein Teil bekam vor dem Bruch Oberflächenrisse, die stets der zur Achse senkrechten Würfelfläche folgten. Der andere Teil riß ohne vorherige Beschädigung. Die Bruchstelle war meist unübersichtlich (Fig. 12), doch gelang es in einem Falle, die Reißflächen deutlich zu erhalten (Fig. 13). Man sieht senkrecht auf eine Würfelfläche. Die beiden anderen sind ebenfalls als Reißflächen freigelegt, und bilden sich als Striche ab (einer waagrecht, der andere senkrecht). An der Spitze rechts sieht man die Dodekaederfläche als Kontur abgebildet. Wie schon erwähnt, dürfte nach dem Sohnckeschen Gesetz kein Würfelriß auftreten. Der Riß beginnt offenbar mit der Dodekaederfläche, die schon

häufig als Spaltfläche beobachtet wurde¹⁾. Aber aus dem Auftreten der Oberflächenrisse scheint hervorzugehen, daß auch ein Schiebungsbruch der Würfel Fläche (die ja die größte Schubspannung hat) auftreten oder zumindest mit dem Bruch nach (110) zusammenwirken kann.

f) Bauschinger-Effekt. Anhangsweise seien noch einige Beobachtungen über den Bauschinger-Effekt mitgeteilt. Er besteht darin, daß die Formfestigkeit eines technischen Vielkristalls (Metalls) durch plastische Deformation zwar für eine weitere gleichsinnige Verformung erhöht, für entgegengesetzt gerichtete dagegen herabgesetzt ist. Zur Erklärung dieses Effektes hat

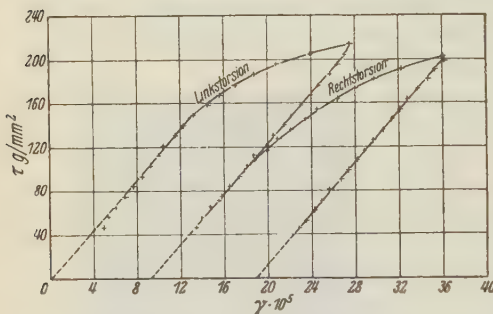


Fig. 14. τ - γ -Kurve eines hin- und zurücktordierten Kristalls.

man die plastische Inhomogenität des Materials zufolge der verschiedenen Orientierungen der Einzelkörner herangezogen. Neuere Versuche haben indes gezeigt, daß auch Einkristalle diesen Effekt aufweisen²⁾. Auch bei der Hin- und Rücktorsion von Steinsalzkrystallen wurde dieser Effekt wieder beobachtet. Nach ausgiebiger

Überschreitung der Streckgrenze wurde entlastet und dann mit Hilfe einer zweiten Rolle im umgekehrten Sinne tordiert. Fig. 14 gibt eine τ - γ -Kurve wieder, Tab. IV zeigt das Verhältnis der τ_k bei Links- und Rechtstorsion. Es tritt in einigen Fällen deutlicher Bauschinger-Effekt auf, einmal wird die Streckgrenze sogar gleich 0. Dieses weitere Beispiel zeigt, daß die mit der Verformung sich ausbildenden inneren Spannungen auch beim Einzelkristall zu einer Erleichterung der Rückverformung führen können.

Tabelle IV. Bauschinger-Effekt Temperatur 16° C.

Kristall Nr.	τ_k g/mm ²	
	Linkstorsion	Rechtstorsion
B IV ₂	403	130
C I ₃	406,5	122
C III ₁	118	70
C I ₁	131	79
B II ₂	134	0
B III ₁	139	117

1) Tertsch, H., Wiener Anz. 1931 247.

2) Voigt, W., Diss. Königsberg 1874; Ewald, W., und Polanyi, M., Z. Physik 31 (1925) 139; Polanyi, M., und Sachs, G., Z. Physik 33 (1925) 692.

3. Amorpher Körper: Bakelite.

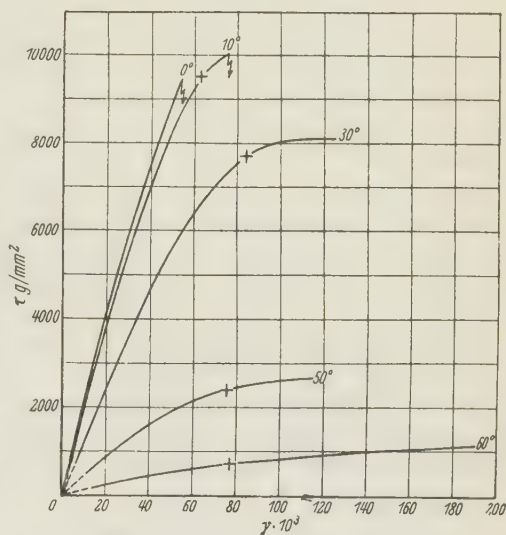
Als Versuchsmaterial diente Bakelite, das von der Bakelite-G. m. b. H. freundlichst zur Verfügung gestellt wurde²⁾. Das Material zeigte keinerlei Röntgeninterferenzen. Als Proben für den Torsionsversuch wurden zylindrisch gedrehte Stäbchen von etwa 15 mm Länge und 2–4 mm Durchmesser verwendet. Die Proben trugen, wie oben bei Steinsalz geschildert, an den Enden verdickte, auf Vierkantform geschliffene Köpfe. Die Versuche wurden in der oben geschilderten Torsionsapparatur durch-

geführt. Doch konnte die beschriebene Spiegelanordnung nicht angewandt werden, da Torsionswinkel bis zu 90° benutzt werden mußten. Ich beschränkte mich daher auf eine Ablesung der Absolutverdrehung der Achse, die mit einem an der Achse befestigten Spiegel verfolgt wurde. Die Skala war halbkreisförmig um die Torsionsachse aufgerollt und hatte einen Durchmesser von 1,5 m. Kontrollversuche zeigten, daß bei den angewandten Drehmomenten die Verdrehung der unteren Fas-

sung 1° nicht überstieg, so daß sie vernachlässigt werden konnte. Die gewünschten Temperaturen wurden mit Hilfe eines Wasserbades hergestellt, das durch einen Tauchsieder geheizt wurde. Ein Temperaturregler hielt die Temperatur auf $\frac{1}{2}^\circ$ konstant.

Das untersuchte Temperaturgebiet erstreckt sich von 16° bis 60° C. Bei 0° war Bakelite bereits spröde; oberhalb 60° wurde es schon von kleinsten Drehmomenten plastisch verformt.

Fig. 15 zeigt einige τ - γ -Kurven. Da die Kurven von vornherein eine leichte Krümmung zeigen, konnte das Abweichen von der Hookeschen



+ ... Torsionsstreckgrenzen.

Fig. 15. τ - γ -Kurven von Bakelite.

1) Herrn Prof. Schob (Mat.-Prüf.-Amt, Berlin-Dahlem) bin ich für seine freundliche Unterstützung bei Beschaffung des Materials sehr zu Dank verpflichtet.

Geraden nicht als Kriterium des Plastizitätsbeginnes angesehen werden. Es wurde daher für τ_k der Punkt des kleinsten Krümmungsradius gewählt, der sich auch als reproduzierbar erwies. Fig. 16 zeigt die Temperaturabhängigkeit von τ_k .

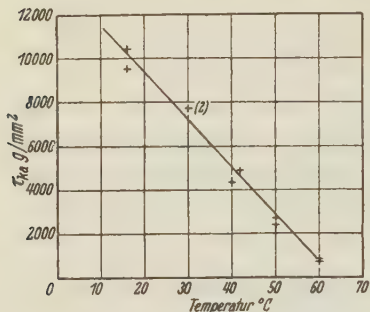


Fig. 16. Temperaturabhängigkeit der Torsionsstreckgrenze bei Bakelite.

Im engen Temperaturbereich von 16–60° C tritt hier ungefähr linear mit steigender Temperatur eine Abnahme der Plastizitätsgrenze von ~ 10000 auf 750 g/mm² auf. Gegenüber der bei kristallisierter Materie beobachteten Temperaturabhängigkeit des Plastizitätsbeginnes stellt dies eine ganz außerordentliche Steigerung dar.

Die vorstehende Untersuchung wurde 1931/32 im Kaiser-Wilhelm-Institut für Metallforschung in Berlin-Dahlem durchgeführt. Herr Professor Dr. E. Schmid, dem ich die Anregung zu der Arbeit verdanke, war mir bei der gesamten Durchführung mit Rat behilflich, wofür ich ihm auch hier meinen innigsten Dank aussprechen möchte.

Herrn Prof. Dr. W. Meissner sage ich für die gewährte Gastfreundschaft im Kältelaboratorium der Phys.-Techn. Reichsanstalt herzlichen Dank. Desgleichen bin ich der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die flüssigen Wasserstoff zur Verfügung stellte, zu großem Dank verpflichtet.

Zusammenfassung.

Bezüglich der Temperaturabhängigkeit der Plastizität zeigen Wolfram und Steinsalz gegenüber den früher untersuchten Kristallen kein typisch verschiedenes Verhalten. Dieses Resultat kann als weitere Stütze der Auffassung angesehen werden, daß bei kristallisierter Materie der plastische Grundvorgang vorwiegend athermischer Natur ist¹⁾.

Typisch verschieden verhält sich dagegen das amorphe Bakelite. Die außerordentlich starke Veränderung der plastischen Initialspannung im Temperaturbereich von 16 bis 60° C ist mit der thermischen Theorie der Plastizität in Einklang.

1) Es sei hier jedoch auf die nach Fertigstellung dieser Arbeit erschienenen und hier nicht mehr berücksichtigten Arbeiten von E. Orowan, Z. Physik 89 (1935) 605, 614, 634 hingewiesen.

Eingegangen am 24. Juni 1935.

Röntgenographische Untersuchung des Zustandsdiagramms der $AlLi$ -Legierung und die Struktur der $AlLi$ -Verbindung.

Von G. Komovsky und A. Maximow in Moskau.

Einleitung. Das Zustandsdiagramm der $AlLi$ -Legierungen ist von I. Czochralski u. Rassow¹⁾ gefunden und von P. Assmann²⁾ bearbeitet worden.

In seiner Arbeit führt P. Assmann die Idee durch, daß das System $AlMg$ dem System $AlLi$ ähnlich ist. Das von Assmann angegebene Zustandsdiagramm (Fig. 1) für das $AlLi$ -System ist an der Aluminiumseite von einem Gebiet von Mischkristallen α begrenzt. Dieses Gebiet erstreckt sich bei der Schmelztemperatur (598°) bis zu 3,5%, bei gewöhnlicher Temperatur bis 2,2% Li . (Die Ermittlung der Sättigungsgrenze erfolgte mittels Beobachtung der Legierungsschleife.) Weiter folgt bei ständiger Schmelztemperaturabnahme das eutektische Gebiet bis zum unteren eutektischen Punkt (598°), der der Konzentration 7,8% Li entspricht. Im harten Zustande enthält dieses Gebiet gesättigte Mischkristalle α und das eutektische Konglomerat aus $(\alpha + \beta)$; dabei ist, laut Assmann, die Natur des Bestandteils β unklar. Schließlich haben wir jenseits vom eutektischen Punkt das Gebiet der β -Phase und das eutektische Konglomerat aus $(\alpha + \beta)$. Die Schmelztemperatur steigt und erreicht 710 — 720° . Assmann setzt voraus, daß hier die Phase analog zum System $AlMg$ eine Intermetallverbindung, wahrscheinlich Al_3Li_2 ist.

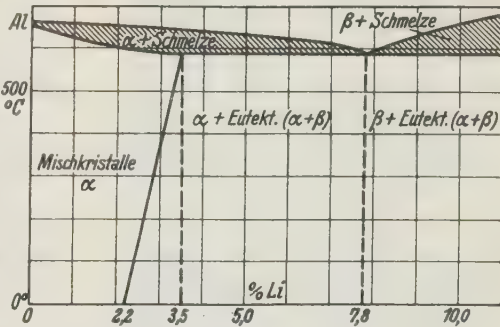


Fig. 1.

Erstarrungsschaubild $AlLi$ nach Assmann.

Es ist bekannt, daß kleine Lithiumzusätze die Härte bei einigen Metallen stark erhöhen. Die Härte der $AlLi$ -Legierungen steigt nach Assmann von 28,2 Brinell für das reine Aluminium über 32 für 0,9% Li

1) Czochralski, I., Moderne Metallkunde, Berlin 1924. Julius Springer.

2) Assmann, P., Z. Metallkde, 18 (1926).

bis 130 Br. bei 12,1% *Li* an. Legierungen mit mehr als 4% *Li* zeigen eine starke Korrosionsfähigkeit und lassen sich kaum technisch verwenden; Legierungen mit mehr als 12,1% *Li* besitzen eine glasige Sprödigkeit.

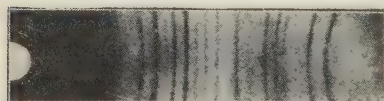
Alle diese Eigenschaften der *AlLi*-Legierungen und hauptsächlich die Unklarheit über die β -Phase haben uns zu einer röntgenographischen Untersuchung dieser Legierungen veranlaßt.

Als Strahlungsquelle bei den röntgenographischen Aufnahmen diente eine Müller »Metalix«-Röhre mit *Cu*-Anode und Nickelfilter. Die Exposition dauerte gewöhnlich nicht länger als zwei Stunden bei 10—15 mA auf dem Film der Urizki-Fabrik in Leningrad. Die Objekte für die Aufnahme wurden in Form von kleinen zylindrischen Säulen oder als Pulver hergestellt. Eine gewisse Schwierigkeit bereiteten übereutektische Legierungen durch ihre Korrosionsfähigkeit und Sprödigkeit. In diesem Falle haben wir es möglich gefunden, zylindrische Objekte unter trockenem Turbinenöl abzdrehen.

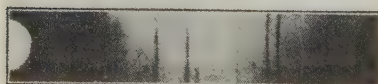
Die Herstellung der Legierungen.

Um die Legierungen zu gewinnen, haben wir die Assmannsche Methode angewandt, jedoch mit einigen Vereinfachungen; namentlich benutzten wir Porzellantiegel. Da die Schmelztemperatur des Lithiums 180° ist und es bei dieser Temperatur leicht in der Luft zu brennen beginnt,

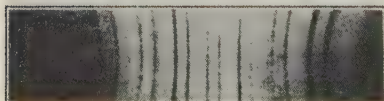
war es nötig, den ganzen Schmelzprozeß unter einer Schutzdecke aus geschmolzenem Lithiumchlorid durchzuführen. Das Schmelzen ging in dem gewöhnlichen Tiegelofen mit Chrom-Nickelwicklung vor sich; in den Ofen stellte man den Porzellantiegel mit durchgeglühtem Lithiumchlorid. Nach dem Schmelzen des Lithiumchlorids wurde in dasselbe eine gewogene Aluminiummenge hineingebracht und die Temperatur gesteigert. Sobald das Aluminium schmolz, schaltete man den Ofen aus; in den Tiegel wurde schnell an einer feinen Stahlnadel ein gewogenes Lithiumstück eingeführt. In den meisten Fällen fand keine Entflammung des Lithiums statt. Die Legierung kühlte man nach Durchmischung im Tiegel bis zur Zim-



14,7% *Li* (α - β Phase).



2,2% *Li*.



20,47% *Li* (β -Phase).

Fig. 2.

mertemperatur ab. Gewöhnlich gelang es Legierungen mit einer Gewichtsgenauigkeit bis 0,5% herzustellen.

Als Material wurde das reine Aluminium (99,5%) und das Kahlbaumsche Lithium (etwa 98%) verwendet.

Untersuchung des Zustandsdiagramms der $AlLi$ -Legierungen im Gebiet der Lithiumkonzentration von 0 bis 20,5 % (Gewichtsteile).

Die Grundaufgabe für diese Arbeit betraf die Feststellung des Vorhandenseins der intermetallischen Verbindung in $AlLi$ -Legierungen und die Bestimmung ihrer Atomstruktur. Dabei gingen wir von der Assmannschen Voraussetzung über die chemische Zusammensetzung der Verbindung aus (Al_3Li_2) und begannen entsprechend die Untersuchung des Zustandsdiagramms mit der Legierung, die 14,7 Gewichtsprocente oder 8,7 Atomprocente von Li enthält. Die röntgenographische Untersuchung dieser Legierung zeigt, daß man hier das Zweiphasensystem (Röntgenogramm I, Fig. 2) hat. Tatsächlich sind, wie aus der unten

Tabelle I. Röntgenogramm der Legierung mit 14,7% Li verglichen mit den Linien der Komponenten.

Kammerdurchmesser = 57,3 mm			$Cu K\alpha$. $\lambda = 1,539 \text{ \AA}$					
Röntgenogr. der Legierung			Theoretisch für Komponenten					
Nr.	2 θ korrig. n. Hadding	$\sin \theta$	Nr.	Al		Nr.	Li	
				$h_1h_2h_3$	$\sin \theta$		$h_1h_2h_3$	$\sin \theta$
1	24,33	0,211				1	011	0,311
2	38,40	0,329	1	111	0,330	2	002	0,440
3	39,93	0,341				3	112	0,539
4	44,64	0,380	2	002	0,381	4	022	0,622
5	47,23	0,401				5	013	0,696
6	58,13	0,486				6	222	0,762
7	63,73	0,528				7	123	0,823
8	64,95	0,538	3	022	0,539	8	{ 004 033	0,880
9	72,83	0,594				9	114	0,934
10	78,33	0,632	4	113	0,632*	10	240	0,984
11	82,46	0,660	5	222	0,661			
12	86,43	0,685						
13	91,53	0,716						
14	100,03	0,765*	6	004	0,763*			
15	105,33	0,795						
16	112,06	0,829	7	133	0,831			
17	114,13	0,839						
18	116,85	0,852	8	024	0,853			
19	119,93	0,866						
20	130,33	0,907						
21	137,23	0,930*	9	224	0,933*			
22	150,93	0,968						
23	163,93	0,990*	10	{ 115 333	0,991*			

Bemerkung: Die mit * bezeichneten Linien entstehen durch Überlagerung von zwei Linien der α - und β -Phase.

angeführten Berechnung des Komponentendiagramms ersichtlich, in dieser Legierung zwei kristalline Formen enthalten, die sich klar unterscheiden, da jeder von ihnen ein eigenes Liniensystem entspricht.

Dabei fällt das Liniensystem der einen kristallinen Form, nämlich der α -Phase innerhalb der Meßfehler mit den Diagrammlinien des reinen *Al* zusammen.

Bei geringeren Lithiumgehalten haben wir die röntgenographische Untersuchung der Legierungen mit 7,8%, 6,5%, 5,5%, 5%, 4% und 3,5% *Li* durchgeführt. In voller Übereinstimmung mit dem Zustandsdiagramm sind alle im Zwischenraum von 7,8% bis 3,5% untersuchten Legierungen Zweiphasensystem. Dabei findet sich auf den Röntgenogrammen eine allmähliche Intensitätszunahme der Linien der α -Phase und Schwächung der Linien der β -Phase mit vermindertem *Li*-Gehalt.

Laut Zustandsdiagramm (Fig. 1) ist das Mischkristallgebiet der α -Phase von einer Geraden begrenzt, die die Soliduslinie bei 3,5% *Li* und die Abszissenachse bei 2,2% durchschneidet.

Von den Angaben der Röntgenanalyse ausgehend, kann man als festgestellt betrachten, daß in allen untersuchten Legierungen mit *Li*-Gehalt ab 2,2% das Zweiphasensystem ($\alpha + \beta$) eutekt ist. Was die Natur der Legierungen mit *Li*-Gehalt unter 2,2% anbetrifft, so bleibt hier die Frage offen. Assmann erwähnt, daß hier Mischkristallbildung mit Sättigungsgrenze bei 2,14–2,28% *Li* stattfindet.

Wenn man als Bildungsgrenze der Mischkristalle (der α -Phase) 2,2% annimmt, so bekommt man für diesen Punkt folgenden genau stöchiometrischen Legierungsbestand: Auf je 2 *Li*-Atome entfallen 23 *Al*-Atome. Unter der Voraussetzung, daß hier die Mischkristallbildung mit regelmäßigem Ersetzen der *Al*-Atome durch *Li*-Atome stattfindet, müßte man vor allem eine Parameteränderung des Aluminiumgitters erwarten. Wir konnten jedoch unter Verwendung der Präzisionsmethode und einer Kammer von größerem Durchmesser (114,6 mm), keine Parameteränderung entdecken. Da wir jedoch diese Abwesenheit der Parameteränderung durch die sehr niedrige Mischkristallgrenze erklären können, spricht diese Beobachtung nicht gegen das Zustandsdiagramm.

Für die Mischkristalldichte der α -Phase an der Grenze (2,2%) bekommen wir unter Voraussetzung des ungeordneten Ersetzens der Atome die Dichte:

$$\delta = \frac{4 \cdot 25,36 \cdot 1,65}{(4,04)^3} = 2,538 \text{ g/cm}^3. \quad (1)$$

Das Experiment gibt dazu $\delta = 2,54 \text{ g/cm}^3$.

Gemäß den röntgenographischen Untersuchungen könnte man allgemein annehmen, daß die α -Phase reines Al darstellt. Dann könnte das System $AlLi$, mindestens in dem von uns untersuchten Gebiet des Zustandsdiagramms, analog dem System $PbMg$ oder $SnMg$ sein. Diese Frage könnte entschieden werden durch genaue Prüfung der spezifischen Gewichte der Legierungen auf Grund der Formel, die von der Voraussetzung ausgeht, daß die $AlLi$ -Legierungen in dem ganzen untersuchten Konzentrationsgebiete die intermetallische Verbindung $AlLi$ (β -Phase) enthalten:

$$\delta = \frac{\delta'_{Al} \cdot \delta''_{AlLi} (a + b)}{b(1 + (A/B))(\delta'_{Al} - \delta''_{AlLi}) + (a + b)\delta''_{AlLi}}, \quad (2)$$

wo a und b Gewichtsprozente der Komponenten, δ'_{Al} , δ''_{AlLi} und δ die Dichten des Al , der $AlLi$ -Verbindung und der Legierung sind. Die experimentellen Befunde stimmen mit dieser Formel überein.

Jedoch bietet die Bestimmung der spezifischen Gewichte und der chemischen Zusammensetzung der $AlLi$ -Legierungen mit einem Genauigkeitsgrad, der für die Bestätigung der letzteren Annahme auf Grund der Formel (2) ausreicht, beträchtliche Schwierigkeiten; deshalb bestehen wir nicht auf dieser Annahme und finden es wahrscheinlicher, daß die α -Phase ein Zwischenstadium bei der Bildung der intermetallischen Verbindung ist.

Röntgenographische Untersuchung der intermetallischen Verbindung $AlLi$.

Wie aus Tabelle I folgt, kann man die β -Phase nicht als Mischkristalle betrachten. Die Indizierung des Röntgenogramms zeigt, daß hier ein Atomgitter neuer Form vorliegt. Deshalb soll die β -Phase als intermetallische Verbindung angesehen werden. Das bestätigt teilweise die Annahme von Assmann. Die von ihm vorausgesetzte chemische Formel der Verbindung (A_3Li_2) jedoch entspricht nicht der Wirklichkeit. Es wurde eben erwähnt, daß man bei zunehmender Konzentration von Li auf dem Röntgenogramm eine Schwächung der Linien der α -Phase und entsprechend eine Verstärkung der Linien der β -Phase bemerkt. Unter Ausnützung dieser Beobachtung haben wir die Legierung dargestellt, in welcher die α -Phase beinahe völlig abwesend ist. Diese Legierung entspricht mit genügender Annäherung 20,5 Gewichtsprozent bzw. 50 Atomprozent Li , also der Formel $AlLi$.

Das spezifische Gewicht dieser $AlLi$ -Verbindung wird experimentell zu $4,725 \text{ g/cm}^3$ gefunden.

Bevor wir auf die Atomstruktur der Verbindung eingehen sei an die Struktur der Komponenten erinnert:

Die *Al*-Struktur ist ein kubisch flächenzentriertes Gitter ($a_w = 4,04 \text{ \AA}$) in dem jedes Atom von 12 benachbarten in $2,86 \text{ \AA}$ Abstand umgeben ist. Das Gitter des *Li* ist kubisch-innenzentriert ($a_w = 3,50 \text{ \AA}$) und jedes Atom ist von 8 gleichentfernten Nachbarn (Abstand $3,02 \text{ \AA}$) umgeben.

Die Atomhalbmesser von *Al* und *Li* sind entsprechend

$$r_{Al} = 1,43 \text{ \AA} \text{ und } r_{Li} = 1,52 \text{ \AA}.$$

Bei der Indizierung des Röntgenogramms der Verbindung haben wir den Umstand ausgenutzt, daß für eine Reihe der Verbindungs- bzw. Komponentenlinien in den Grenzen der Meßfehler gleiche Verhältnisse der Glanzwinkelsinuse beobachtet werden. In Tabelle II finden wir die Linien aus Tabelle I angeführt.

Tabelle II.

Linien- Nummer von Tab. II	$\sin \theta_1$ für <i>AlLi</i>	sin θ theoretisch für die Komponenten						Verhältnisse der sin θ :	
		<i>Al</i>			<i>Li</i>			$\frac{\sin \theta_2}{\sin \theta_1}$	$\frac{\sin \theta_3}{\sin \theta_1}$
		Nr.	$h_1 h_2 h_3$	sin θ_2	Nr.	$h_1 h_2 h_3$	sin θ_3		
3	0,341	2	002	0,381	2	002	0,440	1,11	1,29
6	0,486	3	022	0,539	4	022	0,622	1,11	1,28
9	0,594	5	222	0,661	6	222	0,762	1,11	1,28
12	0,685	6	004	0,763	8	004	0,880	1,11	1,28

Zur Indizierung der Verbindungslinien: ausgemessene sin θ -Werte nach Tab. III.

Hieraus läßt sich mit einiger Wahrscheinlichkeit schließen, daß das Verbindungsgitter dem kubischen System angehört. Wir erhalten nach der Bragg'schen Formel eine Reihe von Beziehungen:

$$\frac{d_m^2}{d_n^2} = \frac{(h_i^2 + h_k^2 + h_l^2) n}{(h_i^2 + h_k^2 + h_l^2) m},$$

wo m und n die Liniennummern des Röntgenogramms sind. Der Mittelwert des Zellenparameters, der aus allen Röntgenogrammlinien berechnet wurde, ist $6,37 \text{ \AA}$; die Atomzahl der Elementarzelle ist:

$$Z = \delta \cdot v^3 / A \cdot m_n = 15,99 \approx 16.$$

Hieraus folgt, daß die Elementarzelle 4 Formelgewichte *AlLi* enthält.

Ohne in dieser Arbeit die Strukturdiskussion durch die übliche Raumgruppendifferenzierung durchzuführen (die wir später, wenn es gelungen ist, einen *AlLi*-Einkristall herzustellen, nachholen wollen), haben wir die möglichen Atomlagen auf Grund folgender Überlegungen gewon-

nen. Aus dem Vorhergehenden folgt, daß man 16 Atome — 8 Al und 8 Li — in der Kubikzelle unterzubringen hat. Die Translationsgruppe $\Gamma c''$ kann hierfür aus der Betrachtung ausgeschlossen werden, da Reflexe mit ungerader Indexsumme, z. B. (111), (131), (133), (333) auftreten. Auch die Translationsgruppe Γc trifft nicht zu, da im Röntgenogramm nur ungemischte Indizes vorkommen. Dies spricht für die flächenzentrierte Gruppe $\Gamma c'$. Eine recht zufriedenstellende Wiedergabe der beobachteten Reflexe finden wir bei der folgenden Atomlage:

1. (000) , $(0\frac{1}{2}\frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}0\frac{1}{2})$ und $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$.
2. $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}00)$, $(0\frac{1}{2}0)$ und $(00\frac{1}{2})$.
3. $(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4})$, $(\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4})$, $(\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4})$ und $(\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4})$.
4. $(\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4})$, $(\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4})$, $(\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4})$ und $(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4})$.

Die Untersuchung der hier möglichen Kombinationen beim Vorhandensein von 2 Atomarten führt zum einzigen Strukturausdruck, auf Grund dessen die berechneten Reflexionen mit den beobachteten zusammenfallen:

$$\begin{aligned}
 J &= \sum k \sum l A^k A^l e^{2\pi i \Sigma (e^k - e^l) h_i} \\
 &= Li (1 + e^{\pi i (h_1 + h_2)} + e^{\pi i (h_1 + h_3)} + e^{\pi i/2 (h_1 + h_2 + h_3)} + e^{\pi i/2 (3h_1 + h_2 + 3h_3)} \\
 &\quad + e^{\pi i/2 (3h_1 + h_3 + 3h_2)} + e^{\pi i/2 (3h_1 + 3h_2 + 3h_3)}) + Al (e^{\pi i (h_1 + h_2 + h_3)} + e^{\pi i h_1} \\
 &\quad + e^{\pi i h_2} + e^{\pi i h_3} + Al (e^{2\pi i/2 (3h_1 + 3h_2 + 3h_3)} + e^{\pi i/2 (3h_1 + h_2 + h_3)} \\
 &\quad + e^{\pi i/2 (h_1 + 3h_2 + h_3)} + e^{\pi i/2 (h_1 + h_2 + 3h_3)}) \\
 &= Li (1 + e^{\pi i (h_1 + h_2)} + e^{\pi i (h_1 + h_3)} + e^{\pi i (h_2 + h_3)}) (1 + e^{\pi i/2 (h_1 + h_2 + h_3)} \\
 &\quad + Al (e^{\pi i (h_1 + h_2 + h_3)}) (1 + e^{\pi i (h_1 + h_2)} + e^{\pi i (h_1 + h_3)} + e^{\pi i (h_2 + h_3)}) \\
 &\quad (1 + e^{\pi i/2 (h_1 + h_2 + h_3)}) \\
 &= [Li + Al \cdot e^{\pi i (h_1 + h_2 + h_3)}] \cdot [1 + e^{\pi i (h_1 + h_2)} + e^{\pi i (h_1 + h_3)} + e^{\pi i (h_2 + h_3)}] \\
 &\quad (1 + e^{\pi i/2 (h_1 + h_2 + h_3)}).
 \end{aligned}$$

Dieser Ausdruck bewirkt, daß

1. $I = 0$, wenn $h_1 h_2 h_3$ gemischte Zahlen.
2. $I = 4\sqrt{2} Al$, wenn $h_1 h_2 h_3$ ungemischte Zahlen und $h + k + l = 2n + 1$.
3. $I = 0$, wenn $h_1 h_2 h_3$ ungemischte Zahlen und $h + k + l = 4n + 2$.
4. $I = 8(Al + Li)$ wenn $h_1 h_2 h_3$ ungemischte Zahlen und $h + k + l = 4n$.

Die Atomlage in der Elementarzelle ist also in Koordinaten ausgedrückt:

$$\begin{aligned}
 Al &\left\{ (000), (0\frac{1}{2}\frac{1}{2}), (\frac{1}{2}0\frac{1}{2}) \text{ und } (\frac{1}{2}\frac{1}{2}0) \right. \\
 &\quad \left. (\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}), (\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}), (\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}) \text{ und } (\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}) \right\} \\
 Li &\left\{ (\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}), (\frac{1}{2}00), (0\frac{1}{2}0) \text{ und } (00\frac{1}{2}) \right. \\
 &\quad \left. (\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}), (\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}), (\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}) \text{ und } (\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}) \right\}
 \end{aligned}$$

Solcherweise haben wir in diesem Falle 4 flächenzentrierte Zellen, die 2 Gitter vom *NaCl*-Typus bilden; diese Gitter sind gegeneinander um $\frac{1}{4}$ der Würfel diagonale verschoben.

Die *Al*- und *Li*-Atome sind je von 8 nächsten Atomen in Abstand

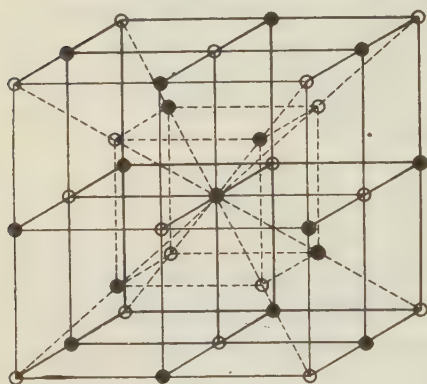


Fig. 3.
Elementarzelle der *AlLi*-Verbindung.

2,76 Å umgeben, von denen 4 Atome der gleichen Art und 4 der andern Art je tetraedrisch um das betrachtete Atom gelegen sind. (Fig. 3.)

Tabelle III enthält den Vergleich der experimentellen mit den theoretischen Intensitäten und Glanzwinkeln, wobei zur Berechnung der ersteren von den Häufigkeitsfaktoren sowie dem Winkelfaktor

$$(1 + \cos^2 2\vartheta) / \sin^2 \vartheta \cos \vartheta$$

Gebrauch gemacht wurde.

Tabelle III. Vergleich von beobachteten und berechneten Glanzwinkeln und Intensitäten für *AlLi*.

$D = 57,3$

Cu K α . $\lambda = 1,539$

Röntgenogramm der Verbindung				Theoretisch		
Nr.	$2l$ korrig.	$\sin \vartheta$	Intensität	$h_1 h_2 h_3$	$\sin \vartheta$	Relative Intensität
1	24,33	0,211	m.	111	0,210	3,4
2	39,93	0,341	st.	220	0,342	8,6
3	47,23	0,401	m.	131	0,401	2,4
4	58,13	0,486	m. schw.	4000	0,484	1,8
5	63,73	0,528	m. schw.	133	0,527	1,2
6	72,83	0,594	st.	242	0,592	4,5
7	78,33	0,632	m.	{ 333 115	0,629	1,1
8	86,43	0,685	m.	440	0,684	1,8
9	91,53	0,716	m.	135	0,716	1,3
10	100,03	0,765	m. st.	260	0,765	3,2
11	105,33	0,795	schw.	335	0,793	0,7
12	114,13	0,839	schw.	444	0,838	1,2
13	119,93	0,866	m.	{ 155 117	0,864	1,6
14	130,33	0,907	st. st.	246	0,905	9,1
15	137,23	0,930	st.	{ 355 137	0,929	3,5
16	150,93	0,968	m. schw.	800	0,968	2,2
17	163,93	0,990	m.	337	0,990	3,4

Parameter der Elementarzelle $a_0 = 6,37$ Å.

Wie aus dieser Tabelle ersichtlich, liegt die Abweichung der Sinuswerte in den Grenzen der Messungsfehler. Der Vergleich der beobachteten und berechneten Intensitäten führt auch zu einer befriedigenden Übereinstimmung.

Eine bemerkenswerte Tatsache ist die ganz symmetrische Anordnung der Debye-Ringe der Röntgenogramme in bezug auf die Linie $\vartheta = 45^\circ$ (Fig. 4). Deswegen finden wir aus Tabelle II folgende Beziehung für die Indizes der reflektierenden Flächen:

$$(h_i^2 + h_k^2 + h_l^2)_m + (h_i^2 + h_k^2 + h_l^2)_k = \text{const.} \quad (1)$$

wo m und k die Nummern von zwei Röntgenogrammlinien sind, die symmetrisch zur mittleren Linie liegen.

Bei dem kubischen System ist $\sin^2 \vartheta = (\lambda^2/4a^2)(h^2 + h^2 + h^2)$ und Gleichung (1) wird nur dann erfüllt, wenn $\sin^2 \vartheta_m + \sin^2 \vartheta_k = \text{const.}$ oder $1/d_m^2 + 1/d_k^2 = \text{const.}$

Diese geometrische Beziehung in der Zelle des $AlLi$ wird auch in Wirklichkeit beobachtet. Auf Grund der Tabelle II kann man folgende Gleichungen aufstellen:

$$\sin^2 \vartheta_2 + \sin^2 \vartheta_{16} = 0,981$$

$$\sin^2 \vartheta_2 + \sin^2 \vartheta_{15} = 0,981$$

$$\sin^2 \vartheta_3 + \sin^2 \vartheta_{14} = 0,984$$

$$\sin^2 \vartheta_4 + \sin^2 \vartheta_{13} = 0,986$$

$$\sin^2 \vartheta_5 + \sin^2 \vartheta_{12} = 0,983$$

$$\sin^2 \vartheta_6 + \sin^2 \vartheta_{11} = 0,985$$

$$\sin^2 \vartheta_7 + \sin^2 \vartheta_{10} = 0,984$$

$$\sin^2 \vartheta_8 + \sin^2 \vartheta_9 = 0,982$$

Man sieht, daß die Abweichungen von dem Mittelwert in den Grenzen der Meßfehler liegen.

Zusammenfassung.

1. Das Zustandsdiagramm der $AlLi$ -Legierung wurde im ganzen Konzentrationsgebiete bis 20,5% Li röntgenographisch untersucht und das Vorhandensein von 2 Phasen α und β gemäß dem Zustandsdiagramm gefunden.

2. Es wurde festgestellt, daß die β -Phase eine intermetallische Verbindung $AlLi$ darstellt. Das kubische Kristallgitter von $AlLi$ mit Würfelkante $a_v = 6,37 \text{ \AA}$ und 16 Atomen Inhalt, wurde bestimmt.

3. Der Charakter der α -Phase wurde röntgenographisch nicht genau festgestellt. Es werden keine Parameteränderungen des Gitters der α -Phase im Vergleich mit dem Gitterparameter des reinen Al beobachtet.

Moskau, Aeroflot, Technologisches Laboratorium.

Eingegangen am 27. Juli 1935.

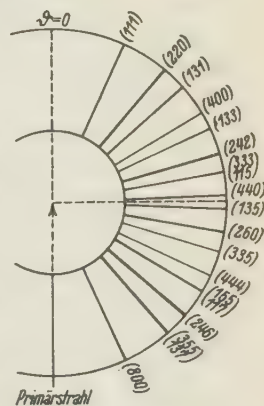


Fig. 4.

Zur elektrischen Leitfähigkeit der Zeolithe.

Von B. Groß in Rio de Janeiro.

Einleitung.

Die Zeolithe zeichnen sich gegenüber den übrigen Alkalisilikaten durch eine ungewöhnlich große elektrische Leitfähigkeit aus. Ihr Leitvermögen ist bisher von Weigel¹⁾ und von Rabinowitsch-Wood²⁾ untersucht worden. Hierbei haben sich Abweichungen vom Ohmschen Gesetz ergeben: Der Widerstand nimmt mit zunehmender Spannung ab, außerdem findet sich eine Hysterese. Die Größe dieser Effekte hängt sehr ab von der elektrischen Vorbehandlung.

Die elektrolytische Natur der Leitfähigkeit ist von Rabinowitsch-Wood sichergestellt worden; ihr abnorm hoher Wert erklärt sich durch die leichte Beweglichkeit der in den Zeolithen nur locker gebundenen Alkaliionen. Über die Deutung der gefundenen Anomalien besteht noch keine Übereinstimmung. Die von Weigel vorgeschlagene Annahme einer Polarisation wird von Rabinowitsch-Wood abgelehnt.

Weitere Messungen über den Leitungsmechanismus erscheinen daher von Interesse.

I. Versuchsanordnung.

Bei der Messung wurden zunächst Quecksilberelektroden verwendet. Der zu untersuchende Kristall wurde in ein Stückchen Wachs so eingeschmolzen, daß nur die Enden herausragten. Dann wurden auf beiden Seiten gebogene Glasröhrchen angeschmolzen und mit etwas Hg gefüllt.

Bei einem zweiten Elektrodensystem befand sich der Kristall, in Form eines Plättchens von etwa 1 mm Höhe, zwischen 2 mit Stanniol überzogenen Gummischeibchen, die durch eine Feder zusammengepreßt wurden. Um den Einfluß von Temperaturerhöhungen feststellen zu können, waren die Elektroden von einem Zylinder umgeben, der eine kleine Heizwicklung enthielt. Die Temperaturmessung erfolgte mittelst eines Thermoelements.

Als Spannungsquelle für Gleichstrom wurde eine Radio-Akkumulatorenbatterie von 500 V verwendet. Die erhaltenen Ströme, die stets wesentlich über 10^{-9} Amp. lagen, ließen sich noch bequem mit einem Galvanometer messen.

1) Weigel, O., Z. Mineralogie 58 (1923) 183.

2) Rabinowitsch, E. und Wood, W. C., Z. Elektrochem. 39 (1933) 562.

Die Spannung für Wechselstrommessungen wurde von einem Radio-transformator für 600 V geliefert. Als Meßinstrument wurde ein Röhren-voltmeter mit 2 Stufen verwendet. Die Empfindlichkeit betrug 10^{-2} V; mit einem Eingangswiderstand von 10^7 Ohm war die Stromempfindlichkeit also 10^{-9} Amp.

II. Meßergebnisse.

Strom-Spannungskurve bei Gleichstrom. Aus den früheren Arbeiten ließ sich schließen, daß die Dauer der Messung von wesentlichem Einfluß auf die Form der Charakteristik sein muß. Es wurde also eine Reihe von Strom-Spannungskurven aufgenommen, bei denen die Dauer der Messung systematisch variiert wurde. Hierdurch ließ sich die Form der Charakteristik weitgehend beeinflussen.

Erfolgt die Messung sehr rasch, und wird die Spannung in den Messpunkten jeweils nur so lange angelegt, als gerade zur Einstellung des Galvanometers nötig ist, so erhält man selbst bei hohen Feldstärken stets nur geringfügige Abweichungen von der Geraden. Bei rascher Wiederholung der Messung reproduzieren sich die erstmaligen Werte, und eine Hysteresis tritt nicht auf. Um eine solche zu erhalten, ist stets eine längere Dauer des Stromdurchganges notwendig. Fig. 1 gibt eine Serie von Kurven $I-E$ mit steigender Meßdauer. Bei Kurve *a* wurden die Spannungen jeweils 1 Min. angelegt, bei Kurve *b* 5 Min., und bei *c* 15 Min. Es ist ersichtlich, wie wesentliche Abweichungen vom Ohmschen Gesetz erst bei den beiden letzten Kurven auftreten.

Bei längerem Anlegen höherer Spannungen finden sich stets zeitliche Änderungen des Stromes. In Fig. 1c ist ihre Größe durch die Länge der vertikalen Striche angegeben. Untersucht man diese Abhängigkeit des Stromes von der Zeit, bei konstanter Spannung, so erhält man, solange man sich im aufsteigenden Ast der Hysteresisschleife befindet, stets eine Stromzunahme; im absteigenden Ast kann man sowohl Stromzunahme wie Abnahme finden, entsprechend der Dauer des vorherigen Stromdurchganges. Ist diese groß, so erhält man stets Abnahme. Trägt man also in der Charakteristik jeweils Anfangs- und Endwerte des Stromes bei

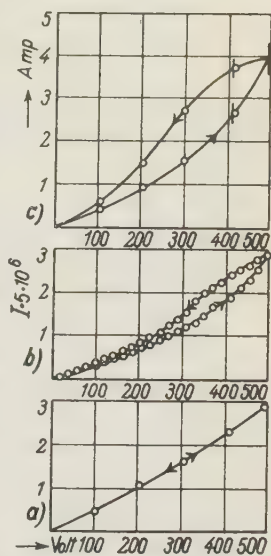


Fig. 1. Strom-Spannungskurven mit verschiedener Meßdauer. a) Jeder Spannungswert wird 1 Min. lang angelegt. b) 5 Min. lang. c) 15 Min. lang.

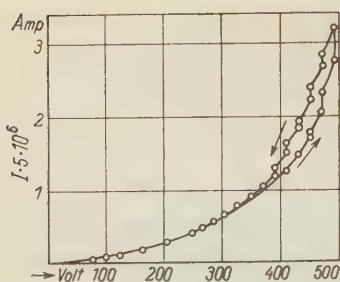


Fig. 2. Strom-Spannungskurve. Jede Spannung wird 10 Min. lang angelegt. Es sind jeweils Anfangs- und Endwerte des Stroms aufgetragen.

500 V noch nicht zur Verfügung standen, so wurde versucht, wenigstens lokal höhere Feldstärken zu erhalten, indem als eine der Elektroden eine Spitze verwendet wurde. Diese Anordnung hatte noch den Vorteil, daß sich sehr dünne Kristallstellen verwenden ließen. Es gelang hiermit,

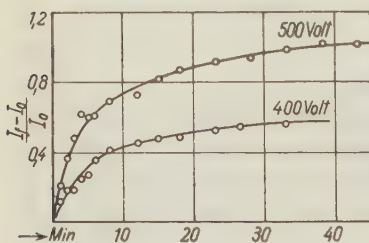


Fig. 3. Strom-Zeitkurven.

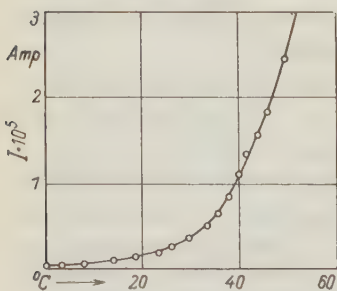


Fig. 4. Strom in Funktion der Temperaturerhöhung.

den verschiedenen Spannungen auf, so ergeben sich Kurven nach Art der Fig. 2. Die Dauer der jeweiligen Spannungsbeanspruchung betrug hier 10 Min. (Die Kurve wurde an einem schon elektrisch vorbehandelten Kristall erhalten.)

Strom-Zeitkurven. Größe und Verlauf dieser Stromänderungen sind sehr unregelmäßig, oft zeigen sich auch plötzliche sehr starke Schwankungen. Man findet aber doch qualitativ den erwähnten Verlauf stets bestätigt. Je höher die Spannung ist, desto ausgeprägter ist die Erscheinung. Da höhere Spannungen als

einen ungestörteren Verlauf der Kurven zu erhalten. Der Strom steigt zunächst sehr rasch, dann immer langsamer, an und nähert sich schließlich einem konstanten Endwert. Die Dauer der Stromänderung kann Stunden betragen. Fig. 3 gibt 2 Kurven, die eine bei 400 Volt, die andere bei 500 Volt. Die Spannung wurde jedesmal an den Kristall in gut ausgeruhtem Zustand angelegt.

Diese Messungen zeigen deutlich das Zustandekommen der Abweichungen vom Ohmschen Gesetz. Dieses ist die ursprüngliche Form der Strom-Spannungskurve. Bei höheren Spannungen bleibt aber der Strom nicht konstant, sondern wächst zeitlich an. Dieser Effekt überlagert sich dann bei der Messung der Charakteristik, und kommt hier als Abweichung vom normalen Verlauf zum Ausdruck.

Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit. Wie bei allen Substanzen mit elektrolytischer Leitfähigkeit,

nimmt diese auch in den Zeolithen mit der Temperatur außerordentlich stark zu. Fig. 4 gibt die erhaltene Funktion für Temperaturen zwischen 30 und 80°C. Die angelegte Spannung betrug bei diesen Messungen nie mehr als 100 Volt; man befindet sich also in jedem Fall noch ganz im Bereich des Ohmschen Gesetzes.

Hält man die erhöhte Temperatur für einige Zeit konstant, so beginnt der Strom wieder abzunehmen, um erst nach Stunden einen konstanten Endwert zu erreichen.

Dies ist durch den Feuchtigkeitsverlust infolge der Temperaturerhöhung bedingt. Wie Rabinowitsch-Wood gezeigt haben, hängt die Leitfähigkeit sehr stark vom Feuchtigkeitsgehalt ab; wenn die Temperaturerhöhung diesen verringert, erfolgt Wiederzunahme des Widerstandes. Fig. 5 gibt Strom und Temperatur in Funktion der Zeit. Man sieht, wie stark der Strom, nachdem sich ein konstanter Temperaturwert eingestellt hat, wieder absinkt.

Die Leitfähigkeit bei Wechselstrom. Es wurde versucht, die Strom-Spannungskurve auch mit Wechselstrom zu erhalten. Eine wesentliche Schwierigkeit besteht hier freilich darin, den kapazitiven Anteil des Stromes abzutrennen. Bei einer Frequenz von 50 Hertz, wie sie zur Verfügung stand, bedingt ja eine Kapazität von $1,10^{-12} F$ bei 500 V einen Strom von $1,6 \cdot 10^{-8}$ Amp., was schon von der Größenordnung der erhaltenen Werte ist. Solche Kapazitäten lassen sich aber bei keiner Elektrodenanordnung vermeiden. Wir haben uns daher damit begnügt, wenigstens qualitativ festzustellen, ob auch bei Wechselstrom die früher erhaltenen Anomalien auftreten. Als eine der Elektroden wurde dabei wieder eine Spitze verwendet, wie sich das früher als besonders günstig herausgestellt hatte.

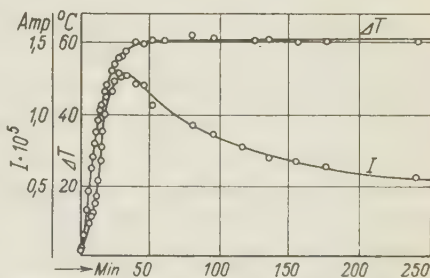


Fig. 5. Strom bei Temperaturerhöhung in Funktion der Zeit.

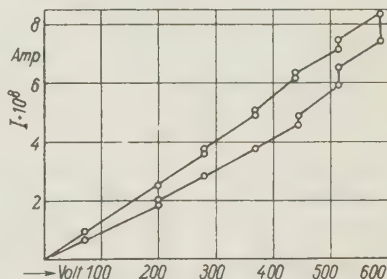


Fig. 6. Strom-Spannungskurve bei Wechselstrom. Jede Spannung wird 20 Min. lang angelegt. Es sind Anfangs- und Endwerte des Stroms angegeben.

Auch mit Wechselstrom zeigt sich bei höheren Spannungen ein Anwachsen des Stromes und hierdurch in der Charakteristik eine Abweichung vom Ohmschen Gesetz, freilich in wesentlich geringerem Maße als mit Gleichstrom. Dies ist wegen des kapazitativen Stromanteils auch durchaus verständlich. — Fig. 6 gibt eine mit Wechselstrom erhaltene Kurve.

III. Diskussion.

Eine Deutung auf Grund irgendeiner der Theorien, die zur Erklärung des zeitlichen Verlaufes des Stromes in isolierenden Kristallen und Dielektriken herangezogen worden sind, ist für die Zeolithe nicht möglich. Denn alle diese Annahmen, wie Polarisierung, Oberflächenleitfähigkeit, Vorhandensein von Trägern mit verschiedenen Beweglichkeiten, ergeben eine zeitliche Abnahme des Stromes¹⁾ und scheiden hier also aus. Der Annahme einer Polarisierung widerspricht außerdem das Auftreten der Anomalien auch bei Wechselstrom.

Bei hohen Feldstärken stellt sich bekanntlich in den Dielektriken eine sehr starke Abnahme des Widerstandes ein. Sie wird hier im allgemeinen auf Trägerneubildung durch Stoß zurückgeführt. Auch in Halbleitern ist an sich die Möglichkeit hierzu gegeben; so wurden von Güntherschulze²⁾ die in Ozolith und Silit bei höheren Feldern gefundene Widerstandsabnahme auf ähnliche Weise gedeutet. Eine Voraussetzung für diese Erklärungsmöglichkeit ist aber ein praktisch trägheitsfreies Verhalten des Widerstandes, wie es in den erwähnten Fällen auch stets gefunden wurde. Man kann dieses Gebiet als ein Vorstadium des elektrischen Durchschlages bezeichnen. Wegen der Trägheit, mit der die Widerstandsabnahme in den Zeolithen erfolgt, scheidet diese Annahme hier gleichfalls aus.

Wenn wir demnach auch nicht ein Vorstadium des elektrischen Durchbruchs annehmen können, so kann es sich um eine Vorstufe zum Wärmedurchschlag handeln. Ein solches Gebiet ist nach der Theorie des thermischen Durchschlages bei Spannungen unterhalb der Durchschlagsspannung zu erwarten. Hier bewirkt die Stromleitung zwar schon eine merkliche Erwärmung, wodurch wiederum eine Stromzunahme eintritt; jedoch ist bei einer bestimmten höheren Temperatur noch ein Gleichgewicht zwischen zugeführter und abgegebener Wärmemenge möglich. Es wird sich also diese Temperatur und damit der ihr entsprechende Stromwert einstellen. Im allgemeinen wird dieses Gebiet experimentell nicht

1) Vgl. A. Nikuradse, Physik. Z. **33** (1932) 553, G. Jaffé, Ann. Physik. **16** (1933) 217. 2) Güntherschulze, A., Z. Physik **86** (1933) 778.

erhalten. Der Bereich des Wärmedurchschlages liegt ja bei höheren Temperaturen, und das Vorgebiet wird rasch durchlaufen. Es wird aber bei bestimmten Verhältnissen von spezifischer Leitfähigkeit und Wärmeleitung auch in einem breiteren Spannungsintervall beobachtbar sein.

Die Stromleitung bei den Zeolithen wird hauptsächlich in den zahlreichen wasserhaltigen Spalten und Kanälen der Kristalle erfolgen, wo wir somit eine relativ hohe Stromdichte erhalten. Die Leitfähigkeit ist ja an sich schon besonders hoch, und der ganze Strom konzentriert sich auf eine Reihe enger Bahnen. Es ist also verständlich, daß eine wesentliche Erwärmung auftritt. Andererseits ist, auch wieder wegen des großen Wassergehaltes, die Wärmeleitung groß genug, um doch ein Gleichgewicht zu ermöglichen. Unter dieser Annahme der Stromleitung in engen Kanälen ist aber die Anwendung der Wagnerschen Theorie des Wärmedurchschlages berechtigt. Und es erscheint von Interesse, zu untersuchen, wie weit sich hieraus die gefundenen Erscheinungen darstellen lassen.

Es sei Q_1 die durch den Strom entwickelte, Q_2 die durch Leitung abgegebene Wärmemenge. In der Wagnerschen Theorie wird untersucht, von welcher Spannung an zwischen Q_1 und Q_2 kein Gleichgewicht mehr möglich ist. Dies führt dann zur Durchschlagsspannung. Befindet man sich jedoch unterhalb dieser, so erfolgt die Ausbildung des hier noch möglichen Gleichgewichtes nach der Gleichung:

$$dT/dt = k(Q_1 - Q_2) = k[qE^2s/l - \beta d(T - T_0)]. \quad (1)$$

Hierbei: E die angelegte Spannung, T die Temperatur, t die Zeit, q das Wärmeäquivalent, I der Strom, l die spez. elektrische Leitfähigkeit, β eine Wärmeleitungskonstante, k die spez. Wärme, s der Querschnitt der Kanäle, in denen die Stromleitung erfolgt, d die Schichtdicke. Für $dT/dt = 0$ ist die obige Gleichung identisch mit der Grundgleichung der Wagnerschen Theorie.¹⁾

Für die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit wird, als einfachste Beziehung, angenommen:

$$l = l_0 e^{aT}. \quad (2)$$

Wir führen die folgenden Größen ein:

$$u = k \cdot d \cdot \beta \cdot t \dots \dots \dots (3a) \quad \tau = a(T - T_0) \dots \dots \dots (3b)$$

$$\varepsilon = \sqrt{qasl_0 e^{aT_0}/\beta d^2} E \dots \dots (3c) \quad i = \sqrt{qae^{-aT_0}/s\beta l_0} I \dots \dots (3d)$$

$$\text{Dann ist} \quad i = e^\tau \cdot \varepsilon \quad (4)$$

und die Gleichung (1) schreibt sich

$$d\tau/du = \varepsilon^2 e^\tau - \tau. \quad (1a)$$

1) Vgl. N. Semenoff und A. Walther, Die physikalischen Grundlagen der elektrischen Festigkeitslehre. Springer 1928. S. 93.

Die Bedingung für den Durchbruch ist dann, nach Wagner,

$$\begin{cases} \varepsilon^2 e^{\tau} = \tau \\ d(\varepsilon^2 e^{\tau}) d\tau = d(\tau)/d\tau \cdot 1 \end{cases}$$

Will man sich auf das Gebiet unterhalb des Durchbruches beschränken, so muß also sein

$$\begin{cases} 0 < \tau < 1 \\ 0 < \varepsilon < 1/\sqrt{e}. \end{cases} \quad (5)$$

Innerhalb dieses Bereiches läßt sich die Exponentialfunktion mit guter Annäherung darstellen als

$$e^{\tau} = 1 + \tau + \frac{1}{2} \tau^2 \quad (6)$$

Damit läßt sich die Gleichung (1a) integrieren und man erhält

$$\tau = \frac{2\varepsilon^2 (1 - e^{-u\sqrt{(1-\varepsilon^2)^2 - 2\varepsilon^4}})}{[(1-\varepsilon^2) + \sqrt{(1-\varepsilon^2)^2 - 2\varepsilon^4}] - [(1-\varepsilon^2) - \sqrt{(1-\varepsilon^2)^2 - 2\varepsilon^4}] e^{-u\sqrt{(1-\varepsilon^2)^2 - 2\varepsilon^4}}} \quad (7)$$

In Fig. (7) sind einige hiernach berechnete Kurven $i(u)$ aufgetragen. Es sind weiterhin noch einige Kurven für den Bereich oberhalb des Durch-

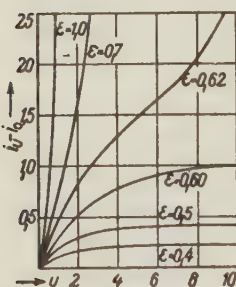


Fig. 7. $i(u)$ für verschiedene Werte ε (nach Gl. (7)).

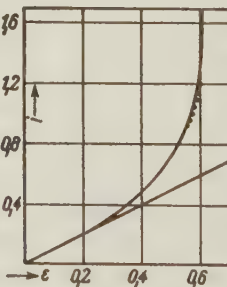


Fig. 8. $i(\varepsilon)$ gemäß Gl. (8).

schlages eingezeichnet, die durch graphische Integration von Gleichung (1a) erhalten wurden. Man sieht, wie für Spannungen, die noch wesentlich unterhalb der Durchschlagsspannung liegen, sich schon ein merkliches zeitliches Ansteigen des Stromes ergibt, das mit zunehmender Spannung immer ausgeprägter wird. Gleichzeitig wird

der stabile Endzustand aber immer langsamer erreicht. Sobald die Spannung jedoch nur wenig über dem kritischen Wert liegt, erfolgt sofort ein außerordentlich rasches Anwachsen der Stromstärke. Die Kurven für die ε -Werte $< 0,606$ scheinen qualitativ durchaus mit den experimentell erhaltenen (Fig. 3) übereinzustimmen.

Die Form der Charakteristik hängt von der Dauer der Messung ab. Wir berechnen noch diejenige Charakteristik, die man erhält, wenn man

1) Die Gleichungen besagen, daß im Punkt des Durchschlages die durch den Strom erzeugte Wärmemenge ($\varepsilon^2 e^{\tau}$) gleich der durch Wärmeleitung abgeführten (τ) und die Neigung der beiden Funktionen dieselbe sein muß.

jeweils den stabilen Endwert des Stromes in Fkt. der Spannung aufträgt. Für $d\tau/du = 0$ folgt aus den Gleichungen (1a) und (4):

$$i = \sqrt{\tau e^{\tau}} \dots \dots \dots (8a) \qquad \varepsilon = \sqrt{\tau e^{-\tau}} \dots \dots \dots (8b)$$

Hieraus berechnet sich $i(\varepsilon)$. Fig. (8) gibt die so erhaltene Kurve. Es ist weiterhin noch die sich aus Gleichung (7) für $u = \infty$ ergebende Kurve aufgetragen (punktiert). Ersichtlich stimmen die beiden Kurven gut überein. Die näherungsweise Integration ergab also keinen nennenswerten Fehler.

Abweichungen von der Linearität beginnen hiernach etwa bei der halben Durchschlagspannung und wachsen dann rasch an. Die Form der Kurve stimmt qualitativ durchaus mit den bei der Messung erhaltenen Resultaten überein. Dagegen sind nach der Rechnung nennenswerte Anomalien erst bei Feldstärken von der Größenordnung der Durchbruchfeldstärke und damit auch nur in einem relativ beschränkten Spannungsintervall zu erwarten, während sie nach den Messungen schon bei etwa 3000 V/cm auftreten. Eine mehr als qualitative Übereinstimmung kann freilich auch nicht erwartet werden, da die Rechnung kaum alle Faktoren erfassen kann. So kann bei höheren Spannungen, infolge der Temperaturzunahme, noch ein weiterer Effekt auftreten, nämlich eine Abnahme der Feuchtigkeit, damit eine Begrenzung des Stromes und ein Höherrücken der Durchschlagspannung.

Vor uns hat M. Ozorio de Almeida¹⁾ ein dem obigen sehr ähnliches Gleichungssystem erhalten und diskutiert. Er ging dabei von der Annahme aus, daß der Stromtransport durch eine leicht und eine schwer bewegliche Ionenart erfolgt. Letztere setzt sich unter dem Einfluß des Feldes nur langsam in Bewegung, so daß der von ihr herrührende Stromanteil nur langsam seinen Endwert erreicht. Hierbei können Abweichungen vom Ohmschen Gesetz natürlich schon bei relativ niedrigen Spannungen, und innerhalb eines sehr weiten Spannungsbereiches erfolgen. Das Vorhandensein eines Effektes auch bei Wechselstrom kann man dann auf eine Spannungsabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten, wie sie manchmal beobachtet wird, zurückführen. Dagegen sollte nach Abschalten der Spannung noch ein Kurzschlußstrom zu beobachten sein, dies war nicht der Fall.

Zusammenfassung.

Bei Messungen der elektrischen Leitfähigkeit von Zeolithen ergibt sich Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes nur bei kurzdauerndem Strom-

1) Ozorio de Almeida, M., Ann. Acad. Bras. de Sci. 6 (1934) 163.

durchgang. Bei längerem Anlegen von konstanten Spannungen von über 3000 V/cm steigt die Stromstärke an. Hierdurch erhält man nach langdauerndem Stromdurchgang nichtlineare Strom-Spannungskurve und Auftreten von Hysteresiserscheinungen. Die Effekte ergeben sich auch bei Wechselstrom. — Es wird eine Diskussion auf Grund der Annahme eines Wärmeeffektes gegeben.

Herrn Professor Dr. M. Ozorio de Almeida bin ich für die Anregung zu der Arbeit und für seine stete Anteilnahme sehr zu Dank verpflichtet. Ebenso spreche ich Herrn Prof. Dr. Fonseca Costa meinen besten Dank aus.

Rio de Janeiro. Instituto Nacional de Technologia.

Eingegangen am 20. Juni 1935.

The Crystal Structure of Condensed Ring Compounds I:

1:2-cycloPentenophenanthrene.

By John Iball in London.

Introduction.

Polycyclic hydrocarbons and their derivatives have assumed considerable importance in recent years on account of their various biological activities. The sterols, the bile acids, the sex hormones (male hormone; corpus luteum hormone; oestrus producing hormones), the toad poisons and the plant glucosides which have a typical digitalis — like action on the heart are all known now to contain the same hydrogenated 1:2-cyclopentenophenanthrene ring system. The mode of action of these substances, many of them extremely potent in their biological action, is not yet understood, but is doubtless associated with the structure of the molecule as a whole, as well as with individual groups present. Also, although most of the carcinogenic hydrocarbons are related to 1:2-benzanthracene there are other types of structure which appear to be associated with carcinogenic activity. There is as yet no adequate correlation of the various synthetic polycyclic compounds which have oestrogenic activity, much less any explanation of their biological effects.

In the hope that a knowledge of the detailed molecular structure of these compounds will throw some light on such questions as the above an investigation by X-ray crystallographic methods of the structure of a number of selected condensed ring compounds of biological interest is being undertaken. The present communication deals with 1:2-cyclopentenophenanthrene, which may be regarded as the fundamental parent aromatic hydrocarbon of the sterol group. Some preliminary measurements have been recorded by Bernal and Crowfoot¹⁾, and a more detailed study has now been made.

An examination by means of X-rays and optical methods enables one to obtain information in regard to the size and shape of the molecules concerned even when the structure is too complicated to be readily solved by a rigorous method such as a Fourier analysis. For the present series of compounds the following method has been adopted. The unit cell and space group of the crystals are found by means of X-ray single crystal rotation, oscillation and moving film photographs. The latter

1) J. chem. Soc. London 1935, 93.

are taken on an instrument constructed after the method described by Robinson¹) (see also Robertson²)).

From the moving film photographs taken about the crystallographic axes an estimate is made of the relative intensity of reflection of the various planes observed. A model is then constructed of a molecule of the compound under investigation using data already available from detailed analyses that have been made of simpler compounds, as to size of benzene rings, interatomic distances, valency angles etc. The dimensions of this model are then calculated, measuring from the centres of extreme atoms (hydrogen atoms being neglected). The model is then tested to see if it will fit into the dimensions of the unit cell and allow intermolecular distances similar to those found to hold in other compounds. The optical properties of the crystal usually give valuable help in determining the orientation of the molecule in the cell. Finally the structure is tested by seeing if it will explain the intensity of reflection from the main crystallographic planes. Often when the structure of an individual compound defies solution by itself it is found that a comparison of the data with those of similar compounds shows certain similarities which suggest a solution.

1:2-cyclopentenophenanthrene.

This substance crystallises in fairly thick tabular crystals which are monoclinic, the elongation being along the *b* axis. They show the forms {100}, {101} and {001}. The unit cell has the dimensions: —

$$\begin{aligned} a &= 48.38 \text{ \AA}, \\ b &= 5.83 \text{ \AA}, \quad \beta = 114.3^\circ. \\ c &= 23.61 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

The crystal density measured by a flotation method is 1.23 (20° C), giving 8 molecules of $C_{17}H_{14}$ per unit cell.

This cell is centred on the (010) face but it is chosen because it is more convenient for comparing with other similar substances.

The halvings observed on the moving film photographs, which were taken about the three axes of the unit cell and about the (*ac*) diagonal, were: —

$$\begin{aligned} (hkl) &\text{ halved when } h+l \text{ is odd,} \\ (h0l) &\text{ halved when } h \text{ or } l \text{ is odd,} \\ (0k0) &\text{ halved when } k \text{ is odd.} \end{aligned}$$

The space group is therefore $C_{2h}^5 - B2_1/c$.

1) J. sci. Instrum. 10 (1934) 125.

2) Philos. Mag. 18 (1934) 729.

[The true primitive cell has the dimensions: —

$$a = 11.56 \text{ \AA}; \quad b = 5.83 \text{ \AA}; \quad c = 23.61 \text{ \AA}; \quad \beta = 133.7^\circ.$$

The space group then being $P2_1/c$.]

As this space group $B2_1/c$ requires 8 asymmetrical units each of these units can be represented by a molecule and one can think of them as arranged in pairs about the centres of symmetry in the cell. In this space group when the cell contains only 4 molecules, each can have a centre of symmetry and the positions of these centres are fixed by symmetry considerations. Assuming a rigid model for the molecule one is then left with the problem of its orientation. In the present case there is no such restriction and one has to determine the position as well as the orientation of the molecule. However, the size of the unit cell and the intensity of reflections from various planes are sufficient to enable one to determine the arrangement of the molecules with some degree of certainty.

The molecular model chosen is shown in Fig. 1. The three aromatic rings will be planar with an interatomic distance of 1.41 Å. as found in the case of chrysene¹). The size and shape of the five-membered ring is rather uncertain, but there seems little reason why this ring should not be flat. The C — C distance from the aromatic ring to the aliphatic atom is taken to be 1.47 Å and that between two aliphatic atoms as 1.54 Å. It is not possible to construct the ring having these dimensions when the angles are the normal valency angles but a plane ring can be constructed which has angles only slightly different from these. These angles are: — For bonds joining on to aromatic ring 111°, the other three angles being 106°. The dimensions of this model are then: — length 8.66 Å, width 3.66 Å.

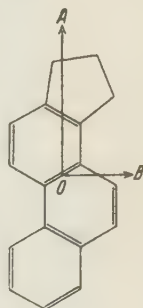


Fig. 1.

The dimensions of the unit cell are very similar to those of chrysene except that in the present case the a axis is doubled. There is also a marked resemblance between the photographs of the two compounds taken about their respective b axes, allowing for the doubling of the a axis. The variation of intensity of the reflections from the (00 l) planes is almost identical, as can be seen in Table I which gives also a comparison between other corresponding planes in the ($h0l$) zone (See also Fig. 2).

1) Iball, Proc. Roy. Soc. London (A) **146** (1934) 140.

Table I. Showing the comparison between intensity of reflection from corresponding planes of chrysene and of 1:2-cyclopentenophenanthrene.

Chrysene		1:2-cyclopentenophenanthrene	
(<i>hkl</i>)	Intensity	(<i>hkl</i>)	Intensity
002	444	002	v. s.
004	119	004	s.
006	11	006	v. w.
008	11	008	v. w.
0010	65	0010	m. s.
0012	24	0012	m. w.
0014	5	0014	w.
20 $\bar{6}$	57	40 $\bar{6}$	m. s.
20 $\bar{4}$	23	40 $\bar{4}$	m. w.
20 $\bar{2}$	714	40 $\bar{2}$	s.
200	294	400	v. s.
202	79	402	m.
204	a.	404	v. w.
206	7	406	a.
40 $\bar{4}$	6	80 $\bar{4}$	w.
40 $\bar{2}$	2	80 $\bar{2}$	w.
400	1	800	v. w.
402	7	802	a.
404	a.	804	m. w.

v. s. = very strong, s. = strong, m. s. = medium strong, m. = medium, m. w. = medium weak, w. = weak, v. w. = very weak, v. v. w. = just visible, a. = absent.

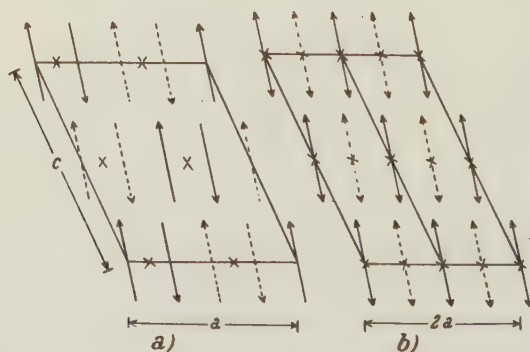


Fig. 2. (a) Projection of unit cell of 1:2-cyclopentenophenanthrene on to plane (010). (b) Similar projection of double cell of chrysene.

Length of arrows represents length of molecules. (Molecules shown in broken line are half a primitive translation perpendicular to plane of figure. *x* = centres of symmetry.)

Table II. Relative intensities of reflection observed on moving film photographs.

(<i>hkl</i>)	$2\sin\theta$ (<i>Cu. Kα</i>)	Intensity	(<i>hkl</i>)	$2\sin\theta$ (<i>Cu. Kα</i>)	Intensity
002	0.143	v. s.	808	0.719	a.
004	0.286	s.	806	0.677	v. w.
006	0.429	v. w.	804	0.665	w.
008	0.572	v. w.	802	0.682	w.
0010	0.715	m. s.	802	0.795	a.
0012	0.858	m. w.	804	0.885	m. w.
0014	1.001	w.	806	0.990	v. v. w.
0016	1.144	a.	10012	0.964	v. v. w.
			10010	0.901	a.
200	0.184	a.	1008	0.853	v. w.
400	0.368	v. s.	1006	0.832	a.
600	0.551	v. v. w.	1004	0.833	a.
800	0.734	v. w.	1002	0.862	v. v. w.
1000	0.910	a.	1002	0.976	a.
			1004	1.061	v. w.
020	0.528	m.	12018	1.312	v. w.
040	1.056	a.	1208	1.004	w.
060	1.584	a.	1206	0.998	w.
			1204	1.009	a.
2014	0.951	v. w.	1202	1.042	a.
2012	0.812	m. w.	1202	1.158	v. v. w.
2010	0.671	m. w.	1204	1.241	w.
208	0.528	v. w.	14018	1.401	v. w.
206	0.396	m. w.	1408	1.165	v. w.
204	0.271	m. w.	16018	1.507	w.
202	0.179	m.	1608	1.333	w.
202	0.274	v. v. w.			
204	0.398	m. w.	012	0.301	a.
206	0.535	a.	014	0.391	m. w.
208	0.675	v. v. w.	016	0.505	v. w.
4012	0.791	m.	018	0.633	v. v. w.
4010	0.664	m.	0110	0.763	w.
408	0.541	a.	022	0.549	m. w.
406	0.436	m. s.	024	0.603	m. w.
404	0.360	m. w.	026	0.682	v. w.
402	0.333	s.	028	0.781	a.
402	0.443	m.	0210	0.892	a.
404	0.548	v. w.	0212	1.008	a.
406	0.672	a.	0214	1.137	w.
408	0.804	v. v. w.	0216	1.263	w.
4010	0.933	v. v. w.	032	0.808	a.
6012	0.813	m. w.	034	0.843	m.
6010	0.708	a.	036	0.904	m.

Table II (continuation).

(hkl)	$2\sin\theta$ (Cu. K_α)	Intensity	(hkl)	$2\sin\theta$ (Cu. K_α)	Intensity
608	0.610	w.	038	0.980	a.
606	0.540	w.	0310	1.071	a.
604	0.503	v. w.	0312	1.170	a.
602	0.505	v. v. w.	0314	1.281	v. v. w.
602	0.618	a.	0316	1.394	w.
604	0.714	v. v. w.			
606	0.827	a.	210	0.323	v. w.
608	0.947	v. v. w.	410	0.453	v. s.
6010	1.071	v. v. w.	610	0.613	v. w.
8014	0.972	v. v. w.	810	0.784	m. w.
8012	0.872	a.	220	0.559	a.
8010	0.790	v. v. w.	420	0.644	v. w.
			620	0.763	v. v. w.
			820	0.906	m. w.

This similarity between the (001) planes of the two compounds suggests that the molecules in both are in approximately the same relation to the (001) plane. Again, the two strongest reflections in the case of chrysene are from the (202) and (200) planes, that from the former being the stronger. In the present compound the corresponding planes are (402) and (400). It will be seen from Table II that these planes give stronger reflections than any others with the exception of (410). In the case of chrysene it was shown¹⁾ that the strength of the reflections from (202) and (200) was due to the plane of the molecule lying in the angle between the (200) and (202) planes. So that in the case of 1:2-cyclopentenophenanthrene the molecules will lie between the planes (400) and (402).

Placing the molecules of this compound according to the space group $B2_1/c$ so that they have approximately the same position and orientation when viewed along the b axis as those of chrysene, we have the arrangement shown in Fig. 2a. Fig. 2b gives a double cell of chrysene for comparison. It will be seen that the identical molecule and the one inverted about the centre of symmetry are placed at positions $-\frac{1}{8}00$, $\frac{1}{8}00$, (origin at the centre of symmetry). This causes the (200) plane to be interleaved by a layer of molecules which should prevent the reflection from this plane from appearing on the photographs. Actually a very long exposure failed to show any reflection from this plane. The plane (400) gives a very strong reflection but that from the (600) plane is only

1) Iball, loc. cit.

just observable. The presence of the (600) reflection however shows that the (200) plane is not exactly halved though the divergence from exact halving must be very slight.

This orientation is in agreement with the optical properties¹), γ being about 6° from the c axis. Also the reduction in length of the molecular model from 9.16 Å in chrysene to 8.66 Å in 1:2-cyclopentenophenanthrene corresponds to the reduction of the c axis from 25.00 Å to 23.61 Å.

The projection of the cell on to other faces will differ from those of chrysene, owing to the different space groups, and so a comparison of photographs of the two compounds about the other axes is not so helpful.

However the structure factors of the ($h0l$) planes are very sensitive to a change in the inclination of the short axis of the molecule (OB, Fig. 1) from the b axis of the cell and the similarity found in the reflections from corresponding planes in this zone for the two compounds suggests that this inclination is the same in each case. It will be seen that the reflection from the (410) plane is very strong and also that from the (820) is fairly strong which indicates that the plane of the molecule is in or very near to this plane. Fig. 3 gives the arrangement of the molecules in the projection along the c axis.

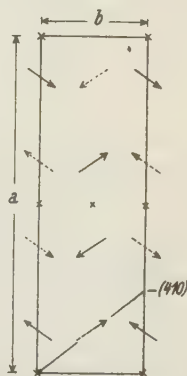


Fig. 3. Showing the arrangement of molecules in the projection along the c axis. (x = centres of symmetry: molecules shown in broken lines are half a translation perpendicular to the figure.)

In order that the distance between parallel planes of molecules should be nearly the same as the spacing of the (410) planes the identical and inverted molecules must again be placed at $-\frac{1}{8}00$, $\frac{1}{8}00$ confirming the suggestion put forward above.

One can therefore draw the following conclusions as to the structure of 1:2-cyclopentenophenanthrene. The molecule must be approximately planar, slightly shorter in length than chrysene but about the same width and thickness. The molecules are arranged in the crystal unit cell with the point 0 (fig. 1) at the approximate positions: —

$$-\frac{1}{8}00, \frac{1}{8}00, -\frac{1}{8}\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{8}\frac{1}{2}\frac{1}{2} \\ \frac{3}{8}0\frac{1}{2}, \frac{5}{8}0\frac{1}{2}, \frac{3}{8}\frac{1}{2}0, \frac{5}{8}\frac{1}{2}0.$$

(Centre of symmetry as origin).

1) Bernal and Crowfoot, loc. cit

The length of the molecules is inclined at about 6° to the c axis and the plane of the molecule inclined to the b axis at an angle between 30° and 35° .

A pure specimen of the compound was kindly supplied by Professor J. W. Cook to whom I am indebted for his help and interest in the research. I also wish to thank Professor J. M. Woodburn Morison for providing facilities for this work in the Physics Department of the Cancer Hospital (Free), and to Dr. W. V. Mayneord of that Department for his encouraging interest in the work.

Summary.

An X-ray study of the crystal structure of 1:2-cyclopentenophenanthrene shows that the crystals are monoclinic with unit cell dimensions: — $a = 18.38 \text{ \AA}$; $b = 5.83 \text{ \AA}$; $c = 23.61 \text{ \AA}$; $\beta = 114.3^\circ$. Measured density = 1.23; 8 molecules per unit cell; space group $B2_1/c$. The position and orientation of the molecules are found from a comparison of the intensities of reflections with those of chrysene. Photographs taken about the b axes of the two compounds show a marked resemblance which suggests that the molecules in each case are similarly orientated when the cell is viewed along the b axes.

Physics Department and Research Institute, The Cancer Hospital
(Free), Fulham Rd., London, S.W. 3.

Received 27 September 1935.

Über den Bau einiger Hydrate von Natriumdiborat¹⁾.

Von W. Minder in Bern.

Zusammenfassung.

Es werden die Elementarzellen von Kernit, Tinkalconit und Borax, sowie deren Translations- und Raumgruppen bestimmt. Aus dem Vergleich der Molekularvolumina und der absoluten Zellengrößen lassen sich über die noch nicht näher bekannten Glieder der Hydratenreihe einige Aussagen machen.

Von der Verbindung $Na_2B_4O_7$ sind nach Gmelin²⁾ folgende Hydrate bekannt:

$Na_2B_4O_7 \cdot H_2O$	Symmetrie unbekannt
$Na_2B_4O_7 \cdot 2 H_2O$	Symmetrie unbekannt
$Na_2B_4O_7 \cdot 4 H_2O$	Kernit, mkl. hol.
$Na_2B_4O_7 \cdot 5 H_2O$	Tinkalconit, rhbdr.
$Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$	Borax (Tinkal), mkl. hol.

Daneben gelingt es unter besonderen Verhältnissen, die Verbindung $Na_2B_4O_7$ wasserfrei zu erhalten. Das Dekahydrat kristallisiert aus gesättigter Lösung unterhalb 56° . Oberhalb dieser Temperatur bildet sich das Pentahydrat. Der Umwandlungspunkt Dekahydrat \rightleftharpoons Pentahydrat wurde übereinstimmend zu 60° angegeben. Die künstliche Darstellung des Tetrahydrates gelang bisher nicht. Über 125° bildet sich das Dihydrat, und oberhalb 180° ist nur noch das Monohydrat vorhanden. Die vollständige Entwässerung des Monohydrates ist auch bei Temperaturen der Rotglut nur unter Zuhilfenahme besonderer Methoden möglich.

Von der Hydratenreihe sind die drei letzten Glieder relativ beständig und kommen als natürliche Mineralien vor, so besonders in Kern Country, Kalifornien. Die Bormineralien dieser Lagerstätte haben in der letzten Zeit durch W. T. Schaller³⁾ eine eingehende chemische und morphologische Beschreibung erfahren.

1. Kernit, $Na_2B_4O_7 \cdot 4 H_2O$, mkl. hol.

Röntgenographische Daten wurden von Kernit bisher mitgeteilt durch J. Garido⁴⁾. An Hand von Spektrometermessungen hat dieser

1) Während der Drucklegung dieser Arbeit erschien in Bd. 224, 1—24 der Z. anorg. allg. Chem. eine ausführliche Arbeit von H. Menzel und Mitarb. über das System $Na_2B_4O_7 - H_2O$. Darnach sind das Monohydrat und das Dihydrat amorph (?), während das wasserfreie Salz neben einer amorphen Phase innerhalb eines geringen Temperaturintervalls zwischen $650-738^\circ$ noch drei verschiedene kristallisierte Modifikationen eingeht. Ferner scheint diesen Autoren die künstliche Darstellung des Tetrahydrates (Kernit) gelungen zu sein. 2) Hdb. anorg. Chemie.

3) Amer. Inst. min. metallurg. Engr. Techn. Publ. 1927, 24. USA. Geol. Surv. shorter contr. 1929, 137. 4) Z. Kristallogr. 82, 468.

Autor endgültig die monokline Symmetrie dargetan. Aus Laue- und Drehaufnahmen bestimmte er die Elementarzelle zu:

$$a_0 = 15,65 \pm 0,02 \text{ \AA.} \quad b_0 = 9,07 \pm 0,02 \text{ \AA.} \quad c_0 = 7,01 \pm 0,02 \text{ \AA.} \\ \beta = 108^\circ 52'.$$

Das Achsenverhältnis aus den obigen Werten würde demnach lauten: $a_0 : b_0 : c_0 = 1,726 : 1 : 0,773$. Die Zahl der Moleküle wurde zu 4 bestimmt, die Translationsgruppe Γ_m angegeben und die Raumgruppe C_{2h}^4 wahrscheinlich gemacht.

Drehaufnahmen um alle drei Achsenrichtungen ergaben aus Reflexionen die Größe der Zelle zu:

$$a_0 = 6,96 \pm 0,02 \text{ \AA.} \\ b_0 = 9,14 \pm 0,03 \text{ \AA.} \\ c_0 = 15,52 \pm 0,04 \text{ \AA.} \\ \beta = 108^\circ 52' \pm 4'. \\ a_0 : b_0 : c_0 = 0,7615 : 1 : 1,6980.$$

Tabelle I.

Kernit, $Na_2B_4O_7 \cdot 4 H_2O$. Drehaufnahme um $[010]$, Äquator, $CuK_\alpha = 1,539 \text{ \AA.}$
Kameradurchmesser 92,5 mm.

$\sin^2 \varphi$	$1/d^2$ best.	Index	Int.	$\sin^2 \varphi$	$1/d^2$ best.	Index	Int.
0,0110	0,0184	(002)	st. st. st.	2480	4160	{ (10. 10)	s.
0137	0232	(100)	st. st. st.			{ (20. 10)	
0172	0291	(102)	st. st.	2652	4550	(00. 10)	m.
0328	0551	(102)	s.	2970	5000	(504)	st.
0408	0710	(104)	s.	3058	5240	{ (502)	
0445	0730	(004)	st. st. st.			{ (506)	s. s. s.
0543	0920	(200)	st. st.	3306	5600	(40. 10)	s. s. s.
0729	1220	(104)	st.	3376	5770	(500)	s.
0824	1370	(202)	s.	3564	6100	(508)	s. s. s.
0894	1530	(106)	st. st.	3795	6400	(502)	s. s. s.
0998	1660	(006)	st. st. st.	3956	6750	(406)	s. s.
1056	1780	(206)	s. s.	4109	6950	(50. 10)	s. s.
1102	1850	(302)	s. s. s.	4529	8000	(608)	m.
1232	2080	(300)	st. st.	4665	8200	(600)	m.
1303	2230	(106)	s. s. s.	4914	8650	(60. 10)	m. s.
1362	2340	(108)	s. s. s.	5960	1,0050	{ (706)	
1475	2490	(306)	st.			{ (406)	st.
1560	2650	(302)	m.	:	:	:	
1689	2750	(208)	st.	8100	1,3800	{ (802)	
1739	2890	(008)	st.			{ (80. 10)	m.
1910	3310	{ (402)		8724	1,4700	(800)	m.
		{ (404)	st.				
		{ (400)					
2218	3760	{ (406)	m.				

Tabelle II.

Kernit, $Na_2B_4O_7 \cdot 4 H_2O$. Drehaufnahme um [400], Äquator, $CuK_\alpha = 1,539 \text{ \AA}$.
Kameradurchmesser 57,3 mm.

$\sin^2 \varphi$	$1/d^2$ best.	Index	Int.	$\sin^2 \varphi$	$1/d^2$ best.	Index	Int.
0,0110	0,0184	(002)	st. st.	1592	2710	(044)	m.
0296	0495	(020)	st. st.	1789	3040	{ (018)	s.
0376	0640	(022)	m. st.			{ (050)	
0434	0720	(004)	st. st. st.	1858	3160	(052)	m.
0506	0860	(014)	st. st. st.	1989	3360	{ (037)	st. st.
0645	1090	(030)	st.			{ (028)	
0829	1390	(032) ?	m.	2116	3600	(046)	m.
0973	1640	{ (025)	st. st. st.	2228	3780	(054)	st.
		{ (006)		2362	4000	(038)	m.
1038	1780	(016)	st. st.	2430	4140	{ (029)	st.
1136	1920	(040)	m. s.			{ (055)	
1232	2090	{ (026)	s.	2560	4290	{ (047)	m.
		{ (042)				{ (060)	
1318	2250	(035)	st. st.	2777	4740	(039)	m. st.
1376	2330	{ (043)	st. st.	2970	5080	(064)	m. st.
		{ (017)		:	:	:	

Tabelle III.

Kernit, $Na_2B_4O_7 \cdot 4 H_2O$. Drehaufnahme um [001], Äquator, $CuK_\alpha = 1,539 \text{ \AA}$.
Kameradurchmesser 57,3 mm.

$\sin^2 \varphi$	$1/d^2$ best.	Index	Int.	$\sin^2 \varphi$	$1/d^2$ best.	Index	Int.
0,0137	0,0230	(100)	st. st. st.	3721	6320	{ (170)	s. s.
0240	0348	(110)	m. st.			{ (360)	
0433	0729	(120)	m.	4083	6920	{ (530)	st.
0625	1050	(210)	st.			{ (270)	
0778	1220	(130)	st. st.	5256	8910	{ (550)	m.
1232	2100	(300)	st. st. st.			{ (620)	
1552	2660	(320)	s.	5746	9630	(470)	s.
1722	2920	(240)	m.	6037	1,020	{ (640)	m.
1892	3220	(330)	st. st.			{ (560)	
2304	3920	(410)	st.	6790	130	{ (650)	m.
2440	4210	(420)	st.			{ (710)	
2841	4830	(430)	s.	7039	180	{ (720)	s.
3469	5810	{ (500)	s. s. s.	:	:	{ (390)	
		{ (510)				:	

Das von Schaller angegebene morphologische Achsenverhältnis lautet: $a : b : c = 1,5230 : 1 : 1,6989$. Die a -Achse wäre also zu halbieren. Die Aufstellung des Minerals durch Schaller und Garido ist verschieden. Wir geben hier der ersten den Vorzug, weil die auf ihr beruhenden Flächen-

bezeichnung bereits in die Literatur Eingang gefunden hat. Die Indices der Hauptformen erleiden durch die Halbierung der a -Achse keine Veränderung. Dagegen werden die Nebenformen etwas komplizierter. Das zeigt, daß die c_0 -kantenzentrierten Punkte der Raumgruppe C_{2h}^4 für dieses Mineral den Eckpunkten der Zelle morphologisch gleichwertig sind.

Die Größe der Elementarzelle berechnet sich zu 935 \AA^3 . Bei einer Dichte von $\rho_{Lit} = 1,91$ enthält sie $3,95 \approx 4$ Moleküle. ρ_x ergibt sich zu 1,937.

Die Translationsgruppe Γ_m erscheint durch das Auftreten gemischter Indizes gesichert. Das Fehlen aller Reflexe ($h0l$), wenn l ungerade, spricht für die Raumgruppe C_{2h}^4 .

Ohne auf eine Intensitätsdiskussion näher einzugehen, erscheint es als wahrscheinlich, daß die 8 Na^+ die Symmetriezentren ohne Freiheitsgrad einnehmen, während die 16 B^{3+} Punkte mit 1 Freiheitsgrad besetzen. Mehr kann über die Atomlagen vorläufig nicht ausgesagt werden.

2. Tinkalconit, $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$, rhbdr. (en. od. par.).

Die morphologischen Hauptformen des Pentahydrates sind (0001) und (10 $\bar{1}$ 1); dazu kommt zuweilen noch die Form (01 $\bar{1}$ 2). Die Kombination von (0001) und (10 $\bar{1}$ 1) gibt den Kristallen einen oktaederähnlichen Habitus, weswegen das Mineral auch als »oktaedrischer Borax« bezeichnet worden ist.

P. v. Groth¹⁾ gibt als Daten an: rhomboedrisch, $\alpha = 72^\circ 2'$ $a : c = 1 : 1,87$; $\rho = 1,815$. W. T. Schaller (l. c.) teilt Analysen des natürlichen Minerals mit, die sehr genau der stöchiometrischen Zusammensetzung des Pentahydrates entsprechen. Dazu eine neue Dichtebestimmung mit $\rho_{Lit} = 1,880$.

Drehaufnahmen um die Rhomboederkante liefern die Dimensionen des Grundrhomboeders zu:

$$\begin{aligned} a_0 &= 9,56 \pm 0,04 \text{ \AA.} \\ \alpha &= 71^\circ 42' \pm 5'. \end{aligned}$$

Der Rhomboederkantenwinkel wurde auch goniometrisch gemessen und fand sich mit dem röntgenographischen in Übereinstimmung.

Mit der neuen Dichte 1,880 berechnet sich die Zahl der Moleküle in der Grundzelle bei einem Volumen von $V = 765 \text{ \AA}^3$ zu $Z = 2,98 \approx 3$. Die theoretische Dichte ergibt sich zu $\rho_x = 1,893$.

1) Chem. Krystallogr. Bd. 2. 1908.

Tabelle IV.

Tinkalconit, $Na_2B_4O_7 \cdot 5 H_2O$. Drehaufnahme um die Rhomboederkante [001],
 $CuK_\alpha = 1,539 \text{ \AA}$. Kameradurchmesser 57,3 mm.

$\sin^2 \varphi$	$1/d^2$ best.	Index, rhbdr.	Index, hex.	Int.
0,0079	0,0134	(100)	(10 $\bar{1}$ 1)	st. st.
0193	0326	(1 $\bar{1}$ 0)	(2 $\bar{1}$ 10)	m. st.
0311	0524	(200)	(20 $\bar{2}$ 2)	st. st. st.
0454	0767	(2 $\bar{1}$ 0)	(3 $\bar{1}$ 21)	m. st.
0670	0960	(310)	(2133)	st.
0705	1185	(300)	(30 $\bar{3}$ 3)	st. st.
0774	1310	(320)	(12 $\bar{3}$ 5)	m.
0874	1470	(3 $\bar{1}$ 0)	(4 $\bar{1}$ 32)	m.
1153	1950	(410)	(3145)	st.
1261	2130	{ (400)	(40 $\bar{4}$ 4)	st. st.
		{ (420)	(2246)	
1483	2500	(430)	(1347)	st. st. st.
1700	2870	(330)	(6330)	m. st.
1840	3100	{ (510)	(4156)	st.
		{ (520)	(3257)	
1942	3270	(500)	(5055)	m.
2061	3480	(530)	(2358)	s. s.
2190	3700	(5 $\bar{1}$ 0)	(6 $\bar{1}$ 54)	m. s.
2425	4090	(540)	(1459)	m.
2622	4430	{ (610)	(5167)	m. s.
		{ (620)	(4268)	
2792	4720	{ (600)	(6066)	m. st.
		{ (630)	(3369)	
3135	5280	(640)	(246. 10)	s. s.
4132	6950	{ (630)	(9363)	st.
		{ (710)	(6178)	
4391	7420	(750)	(257. 12)	s. s. s.
4703	7920	(550)	(10. 550)	m. st.
4983	8400	(800)	(8088)	st.
:	:	:	:	

Aus Drehaufnahmen um [0001] und [1000] wurde die Größe der hexagonalen Zelle bestimmt zu:

$$a_{0\text{ hex}} = 11,3 \pm 0,1 \text{ \AA}.$$

$$c_0 = 20,9 \pm 0,1 \text{ \AA}.$$

$$a_0 : c_0 = 1 : 1,850.$$

Das Volumen der hexagonalen Zelle beträgt 2315 \AA^3 und die Zahl der Moleküle $Z_{\text{hex}} = 9,03 \approx 9$. Die hexagonale Grundzelle ist also dreimal so groß, wie die rhomboedrische.

Die Flächen-Kombination (0001), (10 $\bar{1}$ 1) und (01 $\bar{1}$ 2) läßt die drei Kristallklassen C_{3i} , D_3 und D_{3d} als mögliche zu. Ätzfiguren mit Wasser ergaben auf der Basis dreizählige, auf den Rhomboederflächen assymetrische Figuren. Die Klasse D_{3d} ist somit ausgeschlossen. Die Klasse D_3 enthält neben Rhomboeder und Basis das hex. Prisma I. Stellung als Hauptform. Morphologisch fehlt (10 $\bar{1}$ 0) vollständig. Die Klasse C_{3i} ist deshalb die wahrscheinlichere. Diese enthält als einzige Raumgruppe mit rhomboedrischer Translationsgruppe C_{3i}^2 . Zwischen den möglichen Raumgruppen C_{3i}^2 und D_3^7 kann nicht eindeutig entschieden werden; doch ist aus morphologischen Gründen die erstere wahrscheinlicher.

Die Elementarzelle des Tinkalconites enthält 6 Na^+ , 12 B^{3+} und 36 O^{2-} , wovon die Na^+ wahrscheinlich die Punkte ohne Freiheitsgrad, die B^{3+} Punktlagen mit 1 Freiheitsgrad und die O^{2-} Punktlagen mit 3 Freiheitsgraden besetzen. Die Tatsache, daß die Zahl der O^{2-} der Zähligkeit der Punktlagen mit 3 Freiheitsgraden gerade entspricht, ergibt eine Erklärung dafür, daß das Pentahydrat von den drei beschriebenen Hydraten die höchste Symmetrie aufweist (rhomboedrisch paramorph od. enantiomorph, pseudokubisch).

3. Borax (Tinkal), $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, mkl. hol.

Die kristallographischen Daten sind für Borax nach Dana¹⁾ die folgenden:

$$\begin{aligned}\beta &= 106^\circ 35' \\ a : b : c &= 1,0995 : 1 : 0,5632 \\ \rho &= 1,69 - 172.\end{aligned}$$

Hauptformen: (100), (010), (110), (001), ($\bar{1}$ 11), $\bar{2}$ 21)

Nebenformen: (011), ($\bar{2}$ 01), (750).

P. Niggli (l. c.) weist darauf hin, daß es aus röntgenographischen Daten vielleicht zweckmäßiger wäre, die c -Achse zu verdoppeln. Drehaufnahmen um die drei Achsenrichtungen bestätigten diese Ansicht. Es wurden aus Reflexionen von (h 00), (0 k 0) und (00 l) für die Elementarzelle folgende Dimensionen gefunden:

$$\begin{aligned}a_0 &= 11,82 \pm 0,04 \text{ \AA.} \\ b_0 &= 10,61 \pm 0,03 \text{ \AA.} \\ c_0 &= 12,30 \pm 0,04 \text{ \AA.} \\ \beta &= 106^\circ 35' \pm 4'. \\ a_0 : b_0 : c_0 &= 1,114 : 1 : 1,159.\end{aligned}$$

1) Niggli, P., Lehrb. Min. Bd. 2. 1926.

Tabelle V.

Borax, $Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$. Drehaufnahme um [010], Äquator, $CuK_\alpha = 1,539 \text{ \AA}$.
Kameradurchmesser 57,3 mm.

$\sin^2 \varphi$	$1/d^2$ best.	Index	Int.
0,0188	0,0317	(200) (103) (506)	st. st.
0467	0788	(401) (306) ?	s.
0686	1133	(004) (202) (103)	st. st. st.
0745	1259	(400) (206)	st. st. st.
1116	1884	(005) (302) (203) (106)	st. st.
1436	2432	(006) (303)	m.
1681	2839	(600) (402)	st. st.
2756	4655	(008) (206)	m. st.
2992	5053	(800)	st.
4396	7420	(604)	m. st.
4679	7900	(10. 00)	st.
:	:	:	:

Tabelle VI.

Borax, $Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$. Drehaufnahme um [001], Äquator. $CuK_\alpha = 1,539 \text{ \AA}$.
Kameradurchmesser 57,3 mm.

$\sin^2 \varphi$	$1/d^2$ best.	Index	Int.	$\sin^2 \varphi$	$1/d^2$ best.	Index	Int.
0,0184	0,0310	(200)	st. st. st.	2061	3480	(260) (450)	s. s.
0213	0358	(020)	s.	2611	4380	(460) (070)	st. st.
0404	0653	(220)	s.	2938	4960	(800) (650)	st. st.
0462	0893	(130)	st.	3564	6080	(660) (280)	m. s.
0734	1235	(400)	st. st. st.	3758	6340	(840) (570)	st.
0835	1405	(040)	m.	4597	7860	(10. 00) (390)	s. s.
0924	1565	(330) (420)	s. s.	4830	8120	(10. 20) (860)	st.
1190	2020	(510)	s.	4998	8580	(950)	m. s.
1340	2370	(150) (520)	s.
1640	2765	(600) (530)	st.	6273	1,050	(4. 10. 0) (880)	m.
1722	2890	(350)	s. s. s.	6432	090	(880) (970)	m. s.
1892	3200	(060) (620)	m.				

Das Volumen der Zelle beträgt 1475 \AA^3 . Daraus errechnet sich bei einer Dichte von $\rho_{Lu} = 1,71$ die Zahl der Moleküle zu $Z = 4,01 \approx 4$. ρ_x ergibt sich zu $1,704_5$.

Bei der neuen Achsenannahme werden die Hauptformen zu: (100) (010) (110) (001) ($\bar{1}12$) ($\bar{1}11$), die Nebenformen zu (012) ($\bar{1}01$) (750). Der Formenkomplex wird dadurch im Gegensatz zum Kernit vereinfacht.

Für die Raumgruppendifkussion zeigt sich folgendes: Mit einer einzigen Ausnahme (schwacher, unsicherer Reflex in der Aufnahme um [010]) lassen sich alle Reflexe der Äquatoren leicht so indizieren, daß

gemischte Indices fehlen. Die Translationsgruppe I'_m scheint demnach gesichert. Die Indizierung der Reflexe ist nicht immer eindeutig (Achsenähnlichkeit).

Es fehlen alle Reflexe ($h0l$) und ($hk0$) bei denen (mit einer Ausnahme) $h + l$ und $h + k$ ungerade, ferner in höhern Schichtlinien alle Reflexe (hkl), wenn $k + l$ ungerade. Daraus folgt von den holoedrischen Raumgruppen mit aller Wahrscheinlichkeit C_{2h}^6 . Auch beim Borax werden die Na^+ wahrscheinlich durch die Punkte ohne Freiheitsgrad eingenommen, während die B^{3+} Punkte mit 1 Freiheitsgrad besetzen.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich folgendes: Von den untersuchten Hydraten hat das Pentahydrat die höchste Symmetrie (offenbar wegen der gradzahligen Koordination von O^{2-} um B^{3+}), das Tetrahydrat die niedrigste.

Die Größe der Elementarzelle nimmt mit steigendem Wassergehalt beinahe stetig zu.

Die Winkel $180^\circ - \beta$ betragen für Kernit $71^\circ 8'$, für Borax $73^\circ 25'$ und sind sehr ähnlich dem Rhomboederkantenwinkel des Tinkalconites mit $\alpha = 71^\circ 42'$.

Die Zunahme der Größe der Elementarzelle und die Veränderung des Molekularvolumens mit steigendem Wassergehalt sind derart, daß über die wenig bekannten Hydrate Monohydrat und Dihydrat einige Aussagen gemacht werden können.

Tabelle VII.

ρ	Mol. Vol.	ΔV	Abs. Raum- bedürfnis f. 1 Molekül in \AA^3	$\Delta R_{\text{abs.}}$
$Na_2B_4O_7$	2,373	85	} 4×14	(142)
$Na_2B_4O_7 \cdot H_2O$	(2,22 ₄)	(99)		(165)
$Na_2B_4O_7 \cdot 2 H_2O$	(2,10 ₆)	(113)		(188)
$Na_2B_4O_7 \cdot 4 H_2O$	1,937	141		234
$Na_2B_4O_7 \cdot 5 H_2O$	1,893	154	13	255
$Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$	1,705	224	5×14	369
				21
				5×23

Die Zunahme des Molekularvolumens beträgt für die ganze Hydratenreihe ($10 H_2O$) 139. Eine Unstetigkeit ergibt sich zwischen Tetrahydrat und Pentahydrat, indem hier die Differenz für 1 H_2O nur 13 beträgt. Diese Kontraktion hat höchstwahrscheinlich dieselbe Ursache wie die relativ hohe Symmetrie des Pentahydrates. Dasselbe zeigt sich im absoluten Raumbedürfnis (Kontraktion des Volumens von 1 Molekül H_2O von $23 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ auf $21 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$).

Interessant erscheint in diesem Zusammenhang folgendes: J. D. Bernal und R. H. Fowler¹⁾ haben aus der Streuung von Röntgenstrahlen an Wasser und aus der Struktur des Eises den »Durchmesser« des Wassermoleküls angegeben zu 2,76 Å. Das Volumen des Würfels mit dieser Kantenlänge beträgt 21,02 Å³ und entspricht sehr genau der absoluten kristallographischen Volumendifferenz für 1 Molekül Kristallwasser zwischen dem Tetrahydrat und dem Pentahydrat. Für die übrigen Wassermoleküle ist das Raumbedürfnis ziemlich genau 10% höher. Das Kristallwasser ist also in der Hydratenreihe von $Na_2B_4O_7$ derart eingebaut, daß die Distanzen der H_2O -Zentren von den übrigen Atomen höchstens 2—3% größer sind, als der »Minimalradius« des Wassers. Sein Molekularvolumen ist dabei um etwa 30% kleiner, seine Dichte also entsprechend größer, als die des ungebundenen Wassers.

Von der Hydratenreihe sind besonders beständig das Monohydrat und das Pentahydrat, wenig beständig das Dihydrat und das Tetrahydrat. Diese Tatsache ist wohl ebenfalls durch die verschiedene Bindung der O-Atome des Wassers erklärlich, wobei bei Absättigung der stabilen Koordinationen (4 und 8) beständigere Salze resultieren, als bei überschüssigen Wassermolekülen. Das wasserfreie, amorphe Salz kristallisiert wohl deshalb nicht, weil ihm zum stabilen Kristallbau pro Molekül ein Sauerstoffatom fehlt.

Bei dieser Arbeit haben mich die Herren Prof. Dr. V. Kohlschütter, Dr. W. Lotmar, Dr. K. Huber und K. Dürrenmatt unterstützt. Es sei ihnen hier bestens gedankt.

1) J. chem. Physics 1933, 515.

Bern, Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität.

Eingegangen am 11. September 1935.

Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

Röntgenographische Studien an Choleinsäuren.

Von Y. Go und O. Kratky.

(Aus dem ersten chemischen Universitätslaboratorium in Wien und dem chemischen Institut der kaiserlichen Universität zu Osaka.)

Wie an anderer Stelle gezeigt wurde¹⁾, geben die Verbindungen der Desoxycholsäure mit den gesättigten Fettsäuren von 3 bis 22 C-Atomen innerhalb der Fehlergrenzen den gleichen rhombischen Elementarkörper von den mittleren Abmessungen: $a = 25,8 \text{ \AA}$, $b = 13,5 \text{ \AA}$, $c = 7,22 \text{ \AA}$. Die Pulverdiagramme sowie Weißenberg-Aufnahmen sind in guter erster Näherung identisch, sowohl bezüglich der Interferenzlagen, als auch bezüglich der Intensitäten. An dieser Stelle soll die Raumgruppendifkussion mitgeteilt werden. Sie wurde auf Grund der Aufnahmen von Heptylo-Choleinsäure²⁾ durchgeführt. Es standen die Äquator-Weißenberg-Aufnahmen um alle drei Achsen, ferner Weißenberg-Aufnahmen um die c -Achse für die erste und zweite Schichtlinie zur Verfügung. Sie vermittelten eine ausreichende Statistik der Reflexe. Die Diskussion wurde an Hand der von K. Herrmann³⁾ ausgearbeiteten Auslöschungstabellen vorgenommen. Wie bedienen uns im folgenden der dort angegebenen Nomenklatur.

Die Weißenberg-Aufnahmen um die c -Achse ergaben folgende Reflexe:

Äquator: ($uu0$), ($ug0$), ($gu0$), ($gg0$).

Erste Schichtlinie: (uuu), (ggg), (guu), (ugu), ($u0u$), ($g0u$), ($0\mu\mu$), ($0g\mu$).

Zweite Schichtlinie: (uug), (ggg), (gug), (ugg), ($u0g$), ($g0g$), ($0\mu g$), ($0gg$).

Die Äquator-Weißenberg-Aufnahmen um die a - und b -Achse enthielten den Reflex ($00u$).

Wie der Gebrauch der Herrmannschen Tabellen sofort lehrt, sind durch das Auftreten dieser Reflexe alle Raumgruppen sicher auszuschließen mit Ausnahme von C_{2v}^1 , V_h^1 , V^1 , V^2 und V^3 . Die optische Untersuchung durch Steinmetz⁴⁾ ergab die Kristallklasse V , welcher Befund die Raumgruppen mit Spiegelebenen, also C_{2v}^1 und V_h^1 sicher ausschließt. Für die weitere Diskussion verbleiben also nur mehr V^1 , V^2 und V^3 . Von diesen hat V^1 keine Auslöschung, V^2 und V^3 fordern dagegen das Verschwinden der ungeraden Ordnungen von einer bzw. zwei Hauptebenen. Da ($00u$) auftritt, kommt für die Auslöschungen noch ($u00$) und ($0u0$) in Betracht. Beide Reflexe fehlen, wie die Indizierung der Äquator-Weißenberg-Aufnahme um die c -Achse zeigt. Da ($0g0$) besonders schwach ist, wurde zur Auffindung von ($0u0$) extrem lang belichtet. Figur 1 zeigt einen Ausschnitt einer solchen Aufnahme mit den schwachen Reflexen (020) und (040). Die ungeraden Ordnungen fehlen aber noch immer.

1) Go, Y. und Kratky, O., Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 439.

2) Go, Y. und Kratky, O., l. c. S. 443, Tab.

3) Herrmann, K., Z. Kristallogr. **68** (1928) 288.

4) Steinmetz, s. Wieland und Sorge, Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **97** (1916) 26.

Betrachten wir die Auslöschungen nicht als zufällig, so scheidet demnach V^1 und V^2 aus und bleibt nur mehr V^3 übrig, welche Raumgruppe als die wahrscheinlichste zu bezeichnen ist.

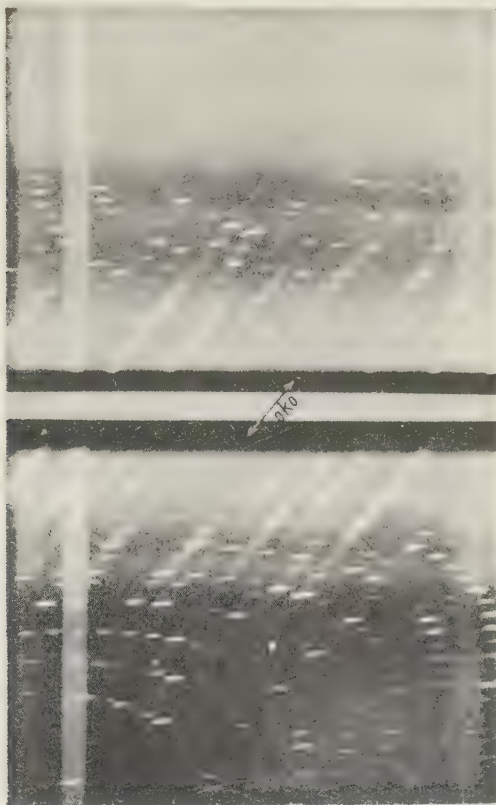


Fig. 1. Weissenbergaufnahme von Caprylo-Choleinsäure, Äquator, a -Achse, sehr lange Belichtung.

Die Anzahl der Moleküle Desoxycholsäure pro Elementarkörper ist 4, d. i. gleich der Zähligkeit der allgemeinen Punktlage mit der Symmetrie C_1 . Die Hauptpunktlage hat die Symmetrie C_2 und die Zähligkeit 2. Im Sinne Weissenbergs¹⁾ wären demnach 2 Moleküle Desoxycholsäure zu einer Hauptinsel mit der Symmetrie C_2 zusammenzufassen, im Einklang mit der aus anderen Gründen naheliegenden Vorstellung, daß die Desoxycholsäuremoleküle längs der Fettsäureketten paarweise angeordnet sind²⁾.

1) Weissenberg, K., Z. Kristallogr. **62** (1925) 13, Z. physik. Chem. A, **139** (1928) 529. 2) Go und Kratky, l. c. 449ff.

Aufgabe der weiteren Untersuchung wird es sein, eine Reihe sehr auffallender Intensitätseffekte zur genauen Lagenbestimmung der an sich aus den Bernalschen Untersuchungen bekannten Desoxycholsäuremoleküle auszunützen.

Hier soll auch eine bereits a. a. O.¹⁾ erwähnte Zwillingsbildung kurz beschrieben werden. Schneidet man einen Kristall normal zur c -Achse auseinander, so treten bei den Äquator-Weissenberg-Aufnahmen um die a -Achse, wo sich also auch die geschnittene Fläche zeitweilig im Röntgenstrahl befindet, verdoppelte Punkte auf. Die naheliegende Annahme einer durch mechanische Einwirkung hervorgerufenen Zwillingsbildung stößt auf die Schwierigkeit, daß die neuen Punkte in ihrer Gesamtheit ein Diagramm mit anderen Auslöschungen ergeben, das neu entstandene Individuum, demnach

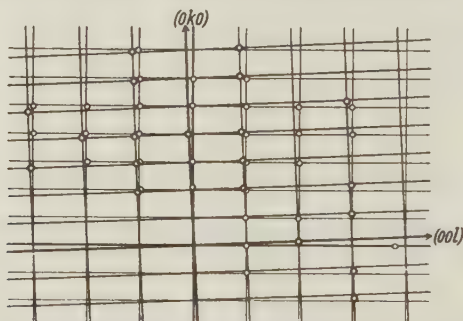


Fig. 2. Reziprokes Netz der $(hk0)$ Ebenen für Caprylo-Choleinsäure, konstruiert aus der Äquator-Weissenberg-Aufnahme um die a -Achse.

einer anderen Raumgruppe angehören müßte. Fig. 2 zeigt das reziproke Gitter, welches durch Indizierung einer solchen Aufnahme gefunden wurde. Die Punkte lassen sich zu zwei reziproken Gittern zusammenfassen²⁾, welche um die c -Achse gegeneinander um etwa 2° verdreht sind. Während die Reflexe des mit starken Linien ausgezogenen Gitters den sonst gefundenen entsprechen, zeigt das mit schwachen Linien ausgezogene Gitter den neuen Reflex $(0u0)$. Es wäre demnach V^3 für dieses neue Gitter auszuschließen und V^2 die wahrscheinlichste Raumgruppe. Für eine endgültige Festlegung dieses Befundes ist die Untersuchung noch zu wenig eingehend, jedenfalls tritt aber der merkwürdige, bei organischen Substanzen — nach Wissen der Verfasser — bisher noch nicht beobachtete Effekt auf, daß eine mechanische Einwirkung zur Änderung der Raumgruppe oder zumindestens — falls $(0u0)$ im unveränderten Gitter eine zufällige Auslöschung war — zu einer auffallenden Veränderung der Intensitätsverhältnisse führt.

1) Go und Kratky, l. c. 444, Fußnote 1.

2) Halla, F., Z. Kristallogr. 82 (1932) 316.

Eingegangen den 22. Juli 1935.

Präzisionsmessung der Gitterkonstante von Silicium.

Von M. C. Neuburger in Wien.

Die Präzisionsmessung der Gitterkonstanten von besonders reinem Silicium ergab als Mittelwert $a = 5,4173 \pm 0,0005 \text{ \AA}$ bei 20° C .

Silicium ist röntgenographisch von A. E. van Arkel¹⁾, P. Debye und P. Scherrer²⁾, W. Gerlach³⁾, A. W. Hull⁴⁾, E. R. Jette und E. B. Gebert⁵⁾, H. Küstner und H. Remy⁶⁾, W. M. Lehmann⁷⁾ und G. Phragmén⁸⁾ untersucht worden. Die veröffentlichten Kantenlängenwerte schwanken zwischen $a = 5,400 \text{ \AA}$ bis $a = 5,46 \text{ \AA}$. Die Ursache für diese Schwankungen ist in der Unreinheit des verwendeten Siliciums und in wenig genauen Aufnahmen zu suchen. Von Jette und Gebert⁵⁾ ist der Wert von $a = 5,4170 \text{ \AA}$ an besonders reinem Material bestimmt worden.

Durch die Freundlichkeit von Herrn Prof. Jette erhielten wir ein von der Electro Metallurgical Company stammendes ganz besonders reines Silicium zur Verfügung gestellt. Das Siliciumpräparat enthielt 99,84% Silicium, 0,1% Stickstoff, 0,027% Eisen, 0,014% Calcium, 0,008% Aluminium, 0,004% Kohlenstoff, 0,002% Sauerstoff und eine Spur Wasserstoff nach Angabe der Firma.

Die Präzisionsmessung der Würfelkantenlänge wurde mit der von F. Regler konstruierten Aufnahmekamera vorgenommen. Die Pulveraufnahmen wurden mit Eisen-K-Strahlung hergestellt und die Korrektionsformel von F. Lihl⁹⁾

$$\Phi = \frac{1}{d} \left[r_s \cdot \frac{C + \cos 2\vartheta}{\sqrt{1 + 2C \cos 2\vartheta + C^2}} + f \right] + \arcsin \frac{r_s}{R_e} \cdot \frac{1 + C \cos 2\vartheta}{\sqrt{1 + 2C \cos 2\vartheta + C^2}}$$

verwendet, in welcher d , $2f$, $2r_s$ und R_e folgende Bedeutung haben:

- d bezeichnet den senkrechten Abstand der vorderen Spaltblende von der Präparatmitte,
 $2f$ » die Länge des Spaltes,
 $2r_s$ » den Präparatdurchmesser, die Stäbchendicke,
 R_e » den Radius des Filmzylinders, den effektiven Kameraradius.

Mit C wird der Wert

$$C = \sqrt{\frac{R_e^2 - r_s^2}{d^2 + f^2 - r_s^2}}$$

- 1) Arkel, A. E. van, Z. Kristallogr. **67** (1928) 235—238.
- 2) Debye, P., und Scherrer, P., Physik. Z. **17** (1916) 277—283.
- 3) Gerlach, W., Physik. Z. **22** (1921) 557—559; **23** (1922) 114—120.
- 4) Hull, A. W., Physic. Rev. **9** (1917) 564; **10** (1917) 661—696.
- 5) Jette, E. R., und Gebert, E. B. J. chem. Physics **1** (1933) 753—755.
- 6) Küstner, H., und Remy, H., Physik. Z. **24** (1923) 25—29.
- 7) Lehmann, W. M., Z. Kristallogr. **60**, (1924) 379—413.
- 8) Phragmén, G., J. Iron Steel Inst. **114** (1926) 397—404.
- 9) Lihl, F., Z. Kristallogr. **83** (1932) 193.

bezeichnet. Der wahre Glanzwinkel ϑ_0 wird aus dem direkt gemessenen Winkel $\vartheta_{\text{gem.}}$ nach der Beziehung

$$\vartheta_0 = \vartheta_{\text{gem.}} - \frac{1}{2} \cdot \Phi$$

berechnet. Die Ausmessung der Außenkanten der Abstände symmetrischer Interferenzlinien wurde im Fraunhoferschen Mikrometer vorgenommen und die Abstände $l_{\text{gem.}}$ auf 0,01 mm genau direkt bestimmt. Die Pulverdiagramme wurden mehrmals durchgemessen. Der Abdruck der Tabellen kann aus Raumersparnisgründen wohl unterbleiben. Die Aufnahmedaten waren:

Länge der Spaltblende ($2f$)	0,200 cm
Distanz Spaltblende \rightleftharpoons Präparatmitte (d)	6,72 cm
Stäbchendicke ($2r_s$)	0,145 cm
Kameraradius (R)	$2,852 \pm 0,002$ cm
Filmdicke { Zelluloid	0,0497 cm
{ Photogr. Schicht	$2 \times 0,0013$ cm
Daher effektiver Kameraradius (R_e)	$2,863 \pm 0,002$ cm

Die Aufnahmen wurden bei 20° C hergestellt. Die Auswertung ergab die Würfelkantenlängenwerte

5,4172 Å	5,4168 Å
5,4178 Å	5,4176 Å
5,4170 Å	5,4170 Å
5,4174 Å	

Als bester Wert der Würfelkantenlänge von Silicium kann daher

$$a = 5,4173 \pm 0,0005 \text{ Å bei } 20^\circ \text{ C}$$

angegeben werden. Die Reglersche Präzisionsmethode läßt eine Genauigkeit von 0,002% erreichen.

Aus diesen Gitterdimensionen berechnen sich nach den Formeln, die von uns in den »Gitterkonstanten 1931« zusammengestellt¹⁾ worden sind, die nachstehenden Angaben bei 20° C:

Dichte (röntgen) ρ_x	2,32 ₇	Volumen des Elementarwürfels V_E	
Atomradius r_A	1,173 Å		158,98 Å ³
Atomraum A_R	54,07 Å ³	Volumen pro Atom V_A	19,87 Å ³
Packungsdichte P_D	34,0%	Atomvolumen A_V	12,05 ₇ cm ³

Zur Berechnung wurde das Atomgewicht $A_G = 28,06$ und die Loschmidtsche Zahl $L = 6,061 \cdot 10^{23}$ (log 23,78297) verwendet.

Die Pulveraufnahmen wurden in der staatlich autorisierten Versuchsanstalt für röntgentechnische Materialuntersuchungen in Wien hergestellt; ich danke den Herren Priv.-Doz. Dr. F. Regler und Dr. F. Lihl für ihre Unterstützung, sowie Herrn Prof. Jette für Übersendung des reinen Siliciums bestens.

1) Neuburger, M. C., Z. Kristallogr. 80 (1934) 103—131.

Wien am 18. August 1935.

Eingegangen am 30. August 1935.

Bücherbesprechungen.

International Tables for the Determination of Crystal Structures. Editors:

W. H. Bragg, M. von Laue, C. Hermann. Authors: W. T. Astbury, Leeds (diagrams), A. J. Bradley, Manchester (physical tables), W. L. Bragg, Manchester (physical tables), E. Brandenberger, Zürich (extinctions), C. Hermann, Stuttgart (crystal classes, space groups, theoretical structure tables), R. W. James, Manchester (physical tables), N. H. Kolkmeijer, Utrecht (trigonometric and exponential functions), Mrs. K. Lonsdale (Yardley), London (structure factors), Ch. Mauguin, Paris (diagrams), P. Niggli, Zürich (extinctions), L. Pauling, Pasadena (physical tables), E. Schiebold, Leipzig (graphical aids), E. Schneider, Berlin (quadratic forms, graphical aids), J. West, Manchester (physical tables), Mrs. N. Wooster, Cambridge (quadratic forms), R. W. G. Wyckoff New York (space-groups).

Preparatory work by: J. D. Bernal, Cambridge, P. P. Ewald, Stuttgart, A. Schleede, Leipzig.

Gebrüder Borntraeger, Berlin; G. Bell & Sons Ltd., London; Presses Universitaires, Paris; Chemical Catalog Company, New York; N. V. Noordhollandsche Uitgevers Maatschappij, Amsterdam, 1935.

Two volumes with 692 pages and 547 figures. Price sewn RM 33.—, bound in buckskin RM 40.—.

The appearance of the International Tables marks a definite stage in the history of the analysis of crystal structure. In the early days which followed the discovery of von Laue and the first crystal analyses of the Braggs, the methods of crystal analysis depended essentially on the genius of the early researchers. Every crystal had, so to speak, to be treated on its merits, and the methods of analysis grew imperceptibly from the practice furnished by actual examples. It was not until some ten years later, when many crystals had already been analysed, that it became apparent that a more systematic approach was required, and at the same time it was seen, particularly in Germany, that the purely theoretical work of Fedorof, Schoenflies and Barlow in the derivation of space groups had an important and a practical application to crystal structure analysis. Actually, it was in 1919 that the first Table of space groups arranged from the point of view of crystal analysis was published by Niggli.

By the use of space group theory the task of crystal analysis can be divided quite sharply into two sections. The first involves observation only of the angles of reflections of the X-rays and the indices of the planes from which they are reflected. This leads unequivocally to the cell and generally to the space group of the crystal. The second stage of analysis begins where the first leaves off. The positions of the atoms in the cell have to be found from a knowledge of the intensity of the reflection, which involves a knowledge of the laws of X-ray optics and of the scattering characteristic of certain atoms. The English empirical school of thought after a short time saw the advantage of the formal approach, and there were produced the admirably practical and condensed Tables of Astbury and Yardley, followed soon after by the Co-ordinate Tables of Wyckoff. The physical side of analysis

was also advancing. Structure factors for most atoms were being determined and with the arrival of the new quantum theory they received, particularly through the work of Hartree, a satisfactory quantitative explanation. The work of Goldschmidt and Pauling gave reality and precision to the size and mutual arrangement of atoms, adding a most powerful means of arriving at *a priori* structures which could afterwards be decided by X-ray intensity methods.

Meanwhile practical methods of crystal analysis, — the ionisation spectrometer, the use of rotating crystal cameras, particularly of the Weissenberg camera, and the Laue and powder methods — were gradually improving. There was already in 1929 a wealth of material to form the basis for a method of crystal analysis, and there already existed such standard books as those of W. H. and W. L. Bragg, of Ewald, Mauguin and of Wyckoff where these results were summarised. Nevertheless, something more was wanted. The very multitude of Tables and methods produced confusion, and they were scattered in many Journals in different languages. Much time had already been lost by the use of methods which had already been rendered out of date by advances in other places. The feeling grew that the methods of crystal analysis had now become sufficiently well established to be set out in a systematic form which would at the same time remove the irritating discrepancies and the confusing wealth of symbolism that had grown up, and collect together the best numerical and physical data that could be available to the practical worker in a compact form. The occasion of the Faraday Society Conference in London in 1929 gave an opportunity for these desires to take a concrete form. It was there resolved to proceed to the publication of the International Tables. The task has been a heavy one, far heavier than was realised at the time of its inception. But the results cannot fail amply to justify the labour spent in its preparation.

The Tables stand as an example of what can be done in the way of international scientific collaboration. Workers from six different countries have associated themselves in its production, and the funds so essential to bring the results of the work within the reach of all crystal structure laboratories have also been subscribed from as many different sources. The task of the editors of the Tables was two-fold, corresponding roughly to the division between the geometrical and physical parts of crystal analysis. In the geometrical part the main consideration was to find a symbolism and an agreed manner of setting up and representing the symmetry elements of the crystal. The results of the mathematical study of the 230 space groups had to be presented in the clearest and most convenient manner for the benefit of workers in crystal analysis who themselves might be ignorant of group theory and of the way in which the space groups were derived. This task was, in fact, immensely simplified by the appearance of two notations, that of Mauguin for symmetry classes, and that of C. Hermann for translation groups. These proved admirably complementary and were combined into the Hermann-Mauguin space group notation, one which has been steadily winning its way into general acceptance, having the merit of being a symbolism which is descriptive rather than merely denominating as were the older systems that it is replacing. With the Hermann-Mauguin notation as a guiding line the main task was

that of finding an agreed convention for the position of the origin and for the direction of the axes. This agreement was reached at a small but very hard-working Conference in Zurich in the summer of 1929, where a satisfactory compromise was reached on all points where differences had previously existed, and by the use of the ruling consideration of convenience in structure analysis. Once having reached this agreement all other arrangements of axes which might be demanded in particular cases could be referred to the international standards, and this reference can indeed be made in an unequivocal way by varying the Hermann-Mauguin symbols of the space group. The first Volume of the Tables contains all the data as to the purely geometrical side of crystal structure that are in our present knowledge likely to be wanted.

The task of preparing the second Volume containing the mathematical and physical Tables was of a different character. Here it was a matter of selecting the Tables of those functions which have proved in practice most useful in shortening the work of analysis and also of collecting the physical data with respect to X-ray optics that is indispensable for the calculation of X-ray intensities. It is essentially a compilation of useful formulae drawn up by leading experts on the different branches of crystal analysis. The mathematical, geometrical part of this section is, like that of the first, of permanent value. The physical data will, in the course of time, require correction and amplification, so that we may expect that in this section further editions will be necessary.

The preparation of Tables drawn from so many sources in different countries and intended for universal use offer peculiar difficulties with respect to language. It would have been prohibitively costly to have furnished three or more editions in different languages. On the other hand an edition in a single language could not claim to be international. Fortunately the nature of the material lent itself well to compromise. The great majority of the contents of the Tables were geometrical or numerical, so that the question of language did not arise. Every chapter of the Tables is furnished with an Introduction in German, English and French. The rest of the chapter is either purely mathematical or, if it contains verbal discussions, they are in the language of the author of that particular chapter. For instance, the chapter on graphical methods of analysis is in German, whereas for the physical Tables English is used.

After an Introduction which serves to explain the principles of the new nomenclature there follows in the second chapter the important set of Tables, which gives the correlations between the main systems of nomenclature hitherto proposed for crystal classes or space groups. There is no question of enforcing a new nomenclature on crystallographers. If its use spreads it will be on its own merits, and there will always remain in any case a very considerable literature in which the older nomenclatures are used. But by the use of these Tables it will always be possible to translate the different nomenclatures into that of Hermann-Mauguin or into each other. These comparison tables also include the choice of axes of origins used by the different authors, so that here also no confusions can arise.

Chapter III contains for completeness a survey of the crystal classes which is virtually a summary of all that pre-structural crystallography meant by "symmetry". Only one difference in principle distinguishes this development, and that is the use of inversion rather than reflection to derive the symmetry classes. Thus the classes C_{3h} and D_{3h} are here symbolised as $\bar{6}$ and $\bar{6}2m$ and are considered to belong to the hexagonal system rather than to the trigonal. This change has been made not only from the purely formal point of view, an inversion having no vectorial property being seemingly a more fundamental operation than a reflection which must always be across a plane with a definite orientation, but more because the new classification fits with the division of crystal classes according to their Laue symmetry evident by X-ray observations.

The fourth chapter is of more practical value. Here the 14 translation groups and their corresponding reciprocal lattices, are considered together with the formulae for the transformations of indices of planes and of co-ordinates of points with respect to different possible axial systems. Anyone who has worked for long in crystallography will realise how frequently such transformations are needed and how irritating it is always to have to work this out from first principles.

The fifth chapter is the main chapter of the first Volume, occupying two thirds of its bulk. It contains the most complete geometrical description of the 230 space groups that has yet appeared. Each space group is described in a uniform way. First comes the symbol of the group both in the classical Schoenflies and in the new notation. There follows the co-ordinates of the points of special and general positions arranged as in Wyckoffs Tables, and followed by the point symmetry corresponding to each of these positions, and by the symmetry of the lattice complex which contains only such points. This is in effect a statement of the rotation inversion or point symmetry elements of the lattice, and it is followed by one giving the screw axes in glide planes. A list of the sub-groups completes the purely analytical description of the space group. This description is represented in the two Figures which illustrate each group. One gives the positions of equivalent points, the other the symmetry elements themselves. These Figures represent a happy synthesis of the methods of representation of Astbury and Yardley, of Schiebold and of Mauguin. Not only do they give more information than previous methods, but they manage to do so with economy of symbolism, which makes them singularly clear as well as aesthetically satisfying. The remaining information is of more practical value for crystal analysis, consisting of the full expression for the structure factor for points in general positions in the space group, and of the absent spectra both for general and special point positions. The publication of the complete list of geometrical structure factors will save future workers an immense amount of laborious trigonometrical calculation which, though of no intrinsic difficulty, is tedious and liable to trivial errors capable of wasting much time. It may be urged by old and experienced structural crystallographers that the information presented with each space group is excessive. This is strictly true. The list of co-ordinates by themselves, or either of the two Figures, or in fact the Hermann-Mauguin symbol of the space group, contain each one of them enough information from which to derive

everything else that is given under each space group. But this is a formal rather than an practical point of view. There is no question that it may at one time be more convenient to have a diagram of the space group, or a list of co-ordinates, or a structure factor, and now that we have these Tables this will be merely a matter of turning over the pages. But there is another advantage not foreseen by the original editors. The space group Tables are in themselves of extraordinary educational value. We have in Cambridge been using proofs of the Tables for the past three years in regular teaching. The students are required to effect the transformations just mentioned from diagram to co-ordinates etc. by themselves for a few selected space groups, and in this way they gradually acquire that familiarity with the idea of a space group that is essential for any success in crystal analysis. For this purpose there is no question that the International Tables will have an immense value for students as well as for research workers in presenting these facts both completely and clearly.

The remaining chapters of the first Volume are essentially of an auxiliary nature. Chapter VI gives Tables by which at a glance it is possible to see what space groups correspond with any observed absences of reflections. This will prove very useful in the first stages of crystal analysis. Chapters VII and VIII are of a more formal nature, but may, now that the Tables have been published, prove to have practical value. Tabulation of space groups containing any given point symmetry must be of value when we know from crystal and chemical considerations what symmetries of ions or molecules are possible, while the last Chapter, dealing with lattice complexes, may be found useful in dealing with crystals containing heavy atoms or those in which super lattices occur.

The second Volume is considerably less bulky than the first. It will probably be found more often on the work-table than in the library, because the Tables it contains are such as to require far more constant reference. The purpose of the second Volume is to assist quite distinct parts of crystal analysis—firstly for the interpretation of crystal photographs of the Laue, rotation or powder diagrams, and secondly for the calculation of intensities from hypothetical structures or, conversely, the derivation of Fourier analysis from known intensities. In the first category come most of the contents of Chapters IX, X and XII. Many workers have already made for themselves Tables similar to those found in these Chapters. Their publication here will save many others the labour of making such Tables. Even such apparently trivial Tables as the Pythagorean Tables giving the sums of squares of indices for cubic and hexagonal crystals may in practice save hours of mental arithmetic. Of even more use probably than these Tables are the graphical methods described in the last Chapter. It is naturally impossible in the scope of the Tables to give the actual Charts, as these for the most part are required in the form of transparencies. But enough data are given to make their construction easy and suitable to the kind of apparatus used.

The physical Tables which are contained in Chapter XI will be found to be of outstanding value. In an extraordinarily small scope are contained practically every formula and every function that is required for the second and more difficult stage of crystal analysis. Again, the experienced structural

crystallographer probably carries this all in his head, but there is really no need for such virtuosity. It has too long been considered that only expert physicists are capable of pushing crystal analysis to its last stages in finding the positions of atoms or distribution of electronic density. The publication of these Tables together with books such as those of Wyckoff, Ewald and Bragg should enable anyone with enough mathematics to understand the meaning of a formula to carry out such analyses for himself, and there is no doubt that considering the vast number of substances whose precise structures we ought to know, it is important that the task of their analysis should be divided among as large a number of people as possible.

The compiling of Tables of such magnitude and comprehensiveness has naturally been no easy task. In preparing their separate sections the authors have given up much of their time to save the time of others. The appearance of the Tables is in itself sufficient to show how well they have achieved this. But besides the work of preparing the individual parts, the heaviest labour has undoubtedly fallen on the general editor C. Hermann. The editing of such Tables with their diverse arrangement and unusual symbolism must have been very a exacting task, particularly when it is remembered that the value of the Tables lies largely in their being free of errors. Up till now no serious errors have been found but as every work is liable to contain some imperfections, one might suggest that there should be printed in this Journal, after due time, a list of errors which should be brought to the notice of the editors of *Z. Kristallogr.* by those who make use of the Tables. Hermann has already in his collaboration with Ewald in the *Strukturbericht* won the gratitude of all working crystallographers. He has now doubled it in the preparation of these Tables.

J. D. Bernal, Cambridge.

Burton W. Jones, **A table of Eisenstein-reduced positive ternary quadratic forms of determinant ≤ 200 .** Bulletin of the National Research Council, No. 97, Washington, D. C., 1935, 51 p., price \$ 1.00.

Die Broschüre gestattet, zu gegebener Determinante $d \leq 200$ (ganz) die (ganzen) Koeffizienten a, b, c, r, s, t aller reduzierten Formen $f = ax^2 + by^2 + cz^2 + 2ryz + 2sxz + 2txy$, die Zahl A der Automorphismen, d. h. derjenigen unimodularen ganzzahligen Substitutionen, welche jede Form in sich überführt (nach H. Minkowski ein Teiler von 24), sowie die Anzahl der verschiedenen reduzierten Formen gleicher Determinante zu bestimmen. Einleitend werden die Eisensteinschen Reduktionsbedingungen, die kristallgeometrische Interpretation der Formen (vgl. P. Niggli: *Krystallographische und strukturtheoretische Grundbegriffe*) und ein Vergleich mit der Sellingschen Methode (vgl. B. Delaunay: *Z. Krist.* 84, 109. 1933) kurz zusammengestellt.

W. Nowacki.

A Petrofabric Analysis of Gypsum¹⁾.

By H. W. Fairbairn.

Introduction.

During the past twenty-five years the petrofabric studies made by Sander, Schmidt, and their co-workers in Europe have shed much light on the structure and relations of deformed and non-deformed rocks. Particularly since 1925, when Schmidt made his pioneer studies with the improved Universal stage, the work has advanced very rapidly and Sander's more recent development of an X-ray technique has opened a still wider field of research. The orientation of minerals such as quartz, mica, and calcite is now well known and the application of the data obtained is of great importance in a correct interpretation of the mechanical and molecular history of a rock. Gypsum has not heretofore been studied and it is the purpose of this paper to present some data concerning its orientation in tectonites.

The work was done in 1933 in the mineralogy department of Innsbruck University, Austria, at the suggestion and under the supervision of Professor Sander. The writer takes this opportunity to express his indebtedness to Professor Sander for supplying the material, for use of laboratory equipment and for constant friendly criticism during the progress of the work.

Material and Methods.

Three specimens of gypsiferous schist collected by Sander from different localities in Tyrol were analysed. From each specimen three thin sections were made, mutually perpendicular to each other and to the linear elements and planes visible in the specimen. In conformance with the usual nomenclature, the fabric data are referred to three mutually perpendicular axes so chosen that the plane of schistosity contains *a* and *b*, the latter parallel to the linear elements. *c* is the direction normal to the plane containing *a* and *b*. The finished section is labelled *a*, *b* or *c* according to which axis is normal to its surface.

An ordinary petrographic examination is made for descriptive purposes and also to determine the procedure to be adopted for the Universal stage analysis. Details of this examination are given later for each section. The slide is then mounted on the Universal stage and measurements and projections are made according to the Berek-Schmidt routine method. The complete indicatrix and any translation surfaces present are recorded for each grain and by using partial diagrams one has constant control of the progress of the measurements.

As gypsum is biaxial and monoclinic the labor of measuring many hundred grains, many of them very small, is considerable. However,

1) Partial result of work done under a Travelling Fellowship granted by the Royal Society of Canada. Published with the permission of the Society.

the sections show a rather uniform degree of orientation, and it is possible to work reasonably rapidly. For purposes of measurement the grains are classified in two groups — (1) those whose axial planes are approximately normal to the plane of the section, and (2) those in which the axial planes are approximately parallel with the plane of the section. The former group is the easier to measure; the procedure follows. The axial plane of gypsum is readily identified by the emergence of at least one of the optic axes for any position of the grain upon maximum rotation around either of the horizontal axes of the stage. This is true because the optic angle of 58 degrees (acute bisectrix) gives an obtuse bisectrix of only 122 degrees and, as the range of rotation about the horizontal axes of the stage is slightly more than this, at least one extinction position will be found. The other two optic symmetry planes show no tendency to extinction at their intersections with the axial plane because the optic axes lie too far from these intersections (29 degrees from γ and 61 degrees from α) to cause any ambiguity regarding the axial plane (See D. 1). When, therefore, a symmetry plane shows an axial extinction position it is also the axial plane and α and γ can be read off by making use of the optic angle. In practice 60 degrees rather than 58 was used for greater ease of plotting and with no appreciable loss of accuracy for statistical work. β , of course, is the pole to the axial plane and so one can plot the whole indicatrix without having to find a second symmetry plane.

Measurement of the second group is the ordinary case in which it is necessary to find two symmetry planes. For gypsum neither shows an axial extinction and by testing with a gypsum plate and performing the routine plotting, α , β and γ are determined.

No particular difficulty was encountered in measuring the cleavages, or translation surfaces. It was not found necessary to center each grain with the cross-hairs as tests showed that the error due to measurements of non-centered cleavages is negligible. The time saved thereby is considerable, an important factor in this work.

Details of Analyses.

Specimen 36 (St. Jakob in Ahrntal, Italian Tyrol).

Description. The hand specimen is rather coarse-grained, green-gray, and of homogeneous texture and composition. It has a well-developed plane of schistosity and the direction b in this plane is unmistakable. Three mutually perpendicular sections were cut, oriented with reference to the visible directions and planes of the specimen as shown in figure 1. These sections are described below.

Section b . Subparallel undulations are plainly visible megascopically. They are seen to be minute open folds composed of grains having their longer dimensions

parallel to the limbs. (See Fig. 4.) The grain size is uniform, averaging about 0.2 mm. by about 0.1 mm. Cleavage is parallel to the mineral elongation.

Figure 1 shows the diagrams made for this section (normal to the axis of the cube marked *b*). Partial diagrams were first made of each limb of the microscopic folds and then put together to give the total diagram illustrated in figure 1. The orientation of the partial diagrams is therefore sharper than that shown here. The positions of α , β and γ indicate an average orientation and (as β is normal to the axial plane which coincides with (010) in monoclinic minerals) shows that (010) tends to lie in the schistosity. Some grains show a cleavage which is invariably parallel to the axial plane and therefore to (010). α lies approximately parallel to *b*, γ to *a*, and, as monoclinic minerals have one degree of freedom, c_e , the vertical axis, has two possible positions in the plane of schistosity less than 45 degrees from the α maximum. As the α and β maxima are greatly elongated in one direction and the γ maximum is approximately equidimensional, the grains show a greater freedom of oscillation around the *b* and *c* fabric axes than around *a*. Such oscillations are well known for mica (L. 1).

Section *c*. This section, cut parallel to the schistosity, shows parallel linear elements plainly without the microscope. Under the microscope numerous, slightly elongated grains are seen, oriented parallel to this direction, with a cleavage plane parallel to their long axes. The grains show a considerable range in size; a few grains measure 1 mm., many only 0.1 mm., with the average between 0.2 and 0.3 mm. The grains are clear and undistorted, indicating a pre-crystallization deformation.

Figure 1 shows the diagrams for this section (normal to the cube axis marked *c*). The β maximum checks in position with that of section *b*, but does not show an analogous elongation parallel to *a*. α shows two adjacent submaxima and is scattered in *ab* so as to form a complete girdle. γ is scattered even more and shows almost no preferred orientation. In this section only the *c* axis is expressed by the mineral orientation. The lack of close correspondence with section *b* may be explained through the presence of the microscopic folds previously mentioned. A short consideration makes it obvious that grains measured from a *c* section will not give exactly the same maximum as a *b* section. The *b* diagram gives the truest picture of the orientation.

A new cleavage is found which corresponds to (100). As (010) lies in *ab*, and the intersection line of (010) and (100) is c_e , then c_e should lie parallel to *b*. This does not check with the position for α which indicates (as shown in section *b*) that c_e has two possible maximum positions on either side of *b*. The diagram of the cleavage poles represents naturally selection of those grains showing cleavage; the diagram showing α , since it represents all grains without selection, gives a truer picture of the orientation. The explanation would appear to be that (100) cleavage develops preferably in those grains whose c_e is nearest parallel to *b*.

Section *a*. A linear arrangement is visible without the microscope. Under the microscope most of the grains are seen to be elongated parallel to this direction, many of them with a cleavage parallel to the elongation. The largest measure about 0.5 mm. along the long dimension; the average however is 0.2–0.3 mm. A lesser number of equidimensional grains show cleavages which are unoriented with respect to the linear parallelism in the section. The grains are clear and undistorted, indi-

cating a pre-crystallization deformation. The section is not well made and parts of it are unsuited for measurement.

The remaining diagrams on figure 1 show the result of measurements on this section. The β maximum agrees with sections *b* and *c* and a maximum for separately measured poles to the (040) cleavage is seen to correspond exactly with that for β . The α and γ maxima however do not check with those of the other two sections and, as this is also the case with the *a* sections of the other two specimens (described further on) a consideration of the anomaly will be deferred to a later page.

A few grains (not shown in figure 1) are oriented with (040) normal to *a* and show (100) cleavage. This character occurs also in the other specimens and will be later referred to. A third cleavage, identified by the method given on p. 329, as being parallel to (121), is found in the small group of equidimensional grains. It is distinguished in the section from the (040) cleavage by its lack of parallelism both to the axial plane of the grain in which it occurs and to the direction of the section.

Summary. The data from these three sections show that —

1. (040) tends to lie parallel to the plane of schistosity *ab*, with abundant translation or cleavage surfaces also parallel to (040).

2. c_v , the vertical axis and axis of elongation for gypsum, is oriented more nearly parallel to *b* than to *a* with an oscillation in *ab* of approximately 45 degrees on either side of *b*.

3. A cleavage is developed parallel to (100), chiefly in grains whose c_v is parallel to the fabric axis *b*.

4. A third cleavage is developed parallel to (121), mostly in equidimensional grains and without any apparent preferred direction in the fabric.

5. A small minority of grains lie with (040) normal to the plane of schistosity *ab*.

6. There is an anomaly with regard to the orientation of α and γ in the *a* and *b* sections.

Specimen 34 (Gacht Pass, Austrian Tyrol).

Description. The hand specimen is of a sugary texture and grey-white color. The planar schistosity does not show as well as in the preceding specimen but the tectonic axis *b* marked by the linear schistosity, is better developed. The rock is also less homogeneous and contains carbonate layers parallel to the schistosity. Three sections were cut exactly as in specimen 36.

Section *b*. The carbonate layers have a parallel arrangement, but the gypsum grains do not. The section contains abundant, large, usually elongated grains whose long dimensions are about 0.3 mm. but which show no common dimensional orientation. Cleavages in these grains are usually parallel to the long dimension. Another group of grains, less elongated, averages about 0.2 mm. These two groups lie in a fine groundmass of irregular, non-measurable grains. The presence of this felted groundmass and the lack of dimensional orientation of the larger grains suggest a considerable degree of post-crystallization deformation.

The diagrams for the section are shown in figure 2 (normal to the b axis of the cube). An arbitrary separation is made between elongated and equidimensional grains and shows a more uniform degree of orientation of the elongated group. For both groups the heaviest β submaxima indicate that (010) approximates in position the rather poor plane of schistosity of the specimen. The elongated grains commonly have also a (010) cleavage. In general the orientation of the elongated group resembles that of section 36 b but is much less uniform, especially γ . The elongated central maximum for α indicates the same preference for oscillation around c . For the equidimensional grains no one axis is favored. The group however shows the same subsidiary orientation as is seen in the a section of figure 1—namely, a small minority of grains with (010) normal to ab , and a cleavage parallel to (100). The great majority of equidimensional grains however are oriented with (010) parallel to ab and have a cleavage parallel to (121), as do the equidimensional grains in section a , figure 1.

Section c . A faint parallelism is visible megascopically. The measureable grains are fairly large (about 0.3 mm.), are mostly equidimensional and are set in a dense groundmass of nonmeasureable material. The groundmass shows a parallel arrangement but the measureable grains do not. The latter have commonly two cleavages with apparently random orientation. They are somewhat clouded, show some undulose extinction, and one may conclude that post-crystallization deformation has probably taken place.

The diagrams in figure 2 (normal to c of the cube) indicate that (010) lies parallel to ab for a majority of the grains, but does not check with the b section insofar as it does not show a girdle. No selection of dimensional and equidimensional grains is possible in this section. α is oriented less uniformly than in the preceding c section; likewise the cleavages as shown by the pole diagrams. When it is recalled however that these sections show evidence of post-crystallization deformation while those for section 36, figure 1 do not, the less uniform orientation may be accounted for. From a comparison of the α diagrams for the b and c sections one may infer a tendency for orientation of c , closer to b than to a but, as the diagrams do not check particularly well, too much emphasis should not be placed on it. A small minority of grains are oriented with (010) normal to ab but without evidence of a preferred direction. Cleavage parallel to (100) occurs abundantly and a number of the grains have a cleavage parallel to ($\bar{4}$ 03) which occurs only in grains showing (100) as well. (See p. 330.)

Section a . The section is very similar to b with carbonate layers rather than the gypsiferous material itself indicating the schistosity. The larger grains of gypsum are elongated (long dimension about 0.3 mm.) but do not necessarily lie parallel to the carbonate layers. There is abundant cleavage parallel to the long dimension of these grains. They lie in a groundmass of fine granulated material and post-crystallization deformation is indicated.

The diagrams for this section in figure 2 are in two groups, representing elongated and equidimensional grains. The same anomaly as regards α and γ is seen here as in figure 1. Apart from this the diagrams for the elongated group show more uniform orientation of α , β and γ than those for the equidimensional group and resemble very closely those in the a section of figure 1. Cleavage parallel to (010) occurs commonly. For the equidimensional group (010) is oriented parallel to a but not in any one plane such as ab . Cleavage parallel to (121) is common but without a preferred

direction in the section. The less uniform orientation of β for the equidimensional grains is in part due to this cleavage parallel to (121) inasmuch as two crystal positions are possible for any cleavage surface measured. A minority of these grains also shows the subsidiary orientation of (040) normal to ab and has a cleavage parallel to (400).

Summary. The data from these three sections show that —

1. (040) lies for the most part approximately parallel to the rather poor plane of schistosity of the specimen; better for elongated than equidimensional grains.

2. c_0 has a tendency to lie closer to b than to a . The tendency is less pronounced than in figure 1.

3. A translation is developed commonly parallel to (040) and chiefly in elongated grains.

4. A second cleavage is developed commonly parallel to (121), chiefly in equidimensional grains but without any apparent favored direction of development.

5. A third cleavage is developed commonly parallel to (400) but without showing a preferred direction of development as in figure 1.

6. A fourth cleavage is developed parallel to (403) but only in grains which contain a (400) cleavage as well.

7. A minority of grains lies with (040) normal to the plane of schistosity.

8. There is an anomaly with regard to the orientation of α and γ in the a and b sections.

Specimen 35 (Fernstein, Fern Pass, Austrian Tyrol).

Description. The hand specimen is fine-grained and contains some intermixed carbonate. The plane of schistosity is not as well developed as in specimen 36 but the direction b shows very prominently as a series of low, rounded parallel ridges on the schistosity plane. Three sections were cut in the same manner as for the other two specimens.

Section b . Parallel stringers of carbonates are visible. Only the largest grains are measureable (about 0.1 mm.); the others are too small. These larger grains tend to be equidimensional and a minority of them has cleavages which show a very slight tendency toward a parallel arrangement almost normal to the plane schistosity of the section. The smaller grains pass over into a groundmass of felted, fibrous material and occasionally show cleavage parallel to the plane schistosity of the section. Strong post-crystallization deformation is indicated.

Figure 3 shows the diagrams resulting from analysis of this section. From β one sees that (040) is poorly oriented and from α that c_0 occupies a cone around α with two submaxima more nearly parallel to ab than to ac . In this case also only one of the two possible crystal positions is utilized. A minority of grains is oriented, as noted in other sections, with (040) perpendicular to ab .

Section c . A parallel arrangement of the fine material of the groundmass is visible. Larger grains (0.1—0.2 mm.) interspersed here and there in this felted

material are measureable. Most are equidimensional and many have cleavages which show a faint parallel arrangement approximately normal to the b direction of the section. Strong post-crystallization deformation is indicated.

The diagrams in figure 3 belonging to this section show the usual orientation of (010) parallel to ab for a small majority of the grains. The (010) cleavage is also commonly developed. α for this group does not check with α in the b section but as the measurements in these sections represent an involuntary selection of the largest grains, exact agreement is not expected. c_e has therefore no definite orientation for the c section. 40% of the grains lie with (010) normal to b . In the other section one can only infer that (010) for these grains lies normal to ab .

Section a . The section resembles section b closely but the parallel arrangement of the fine felted groundmass is more prominent. Some carbonate is intermixed. Only the larger grains can be measured (about 0.1 mm.) and these are approximately equidimensional and uniformly mixed in with the fine groundmass. They are mostly free from strain shadows; the smaller ones are strained and mashed, a few showing a cleavage parallel to the direction of the section. A minority of the large grains shows cleavages which lie apparently at random (directions with each other). Strong post-crystallization deformation is indicated.

In the diagrams in figure 3 belonging to this section, the strongest β submaximum conforms with a position of (010) parallel to ab but there is considerable oscillation on either side. Cleavage parallel to (010) is of common occurrence. α and γ show anomalous positions for their maxima as in the other two a sections. (121) cleavage is also found and consideration of its submaximum in relation to β and γ indicates that c_e occupies only one of the two possible crystal positions and lies (very approximately) in ab about 45 degrees from the center.

Summary. The data from these three sections show that —

1. (010) lies for the most part approximately parallel to the plane of schistosity ab .
2. c_e may or may not be oriented more nearly parallel to b than to a . The evidence is conflicting.
3. A cleavage parallel to (010) is common.
4. A cleavage parallel to (121) is also common.
5. A minority of grains lies with (010) perpendicular to the plane of schistosity ab . One section (c) contains a large minority of grains oriented so that they lie approximately normal to b .
6. There is an anomaly with regard to the orientation of α and γ in the a and b sections.

Preliminary Summary.

The data of the three previous summaries show that —

1. (010) of most grains is parallel to the plane of schistosity ab of the three specimens. The orientation is more uniform for specimen 36 (pre-crystallization deformation) than for the other two (post-crystallization deformation). Elongated grains are likewise more uniformly oriented than equidimensional grains.

2. c_v (the vertical axis and axis of elongation) lies more nearly parallel to b than to a and has an oscillation in ab of approximately 45 degrees on either side of b . This orientation is not distinct for the two specimens (34 and 35) which show post-crystallization deformation.

3. (010) of a minority group of grains lies perpendicular to the plane of schistosity ab and in one case (35c) is oriented approximately normal to b .

4. The commonest cleavage is parallel to (010) and in specimen 36 (pre-crystallization deformation) shows as a well developed plane of schistosity.

5. A second cleavage is parallel to (121), mostly in more equidimensional grains than (010), and in one section (35b) is approximately oriented in a zone between ab and ac .

6. A third cleavage is parallel to (100) and favors those grains in which c_v is parallel to b .

7. A fourth cleavage is parallel to ($\bar{4}$ 03). It is found only in one section (34c) and is restricted to grains containing a (100) cleavage.

8. There is an anomaly with regard to the orientation of α and γ in the a and b sections.

The Cleavage Surfaces of Gypsum.

The present study shows that four cleavages are present in the material analysed — (010), (121), (100) and ($\bar{4}$ 03). Their positions relative to an assumed crystal are shown in D. 4 for one of the two possible positions which the crystal may have. (010) has been previously described by Mügge (L. 2) in his experiments with single crystals as a glide-surface and (100) is known as a twinning surface. (121) and ($\bar{4}$ 03) are not mentioned in the literature as far as the writer is aware. None of the sections examined show any indication of twinning; there is simultaneous extinction on both sides of possible twinning surfaces and it can only be concluded that these are cleavage or translation surfaces. Likewise no trace of the often-described 'Faserbruch' is found in the material examined.

(010) cleavages are found in all the a and b sections examined and are readily identified in that the axial planes lie parallel to them. (D. 4 and 5.) For the most part they occur in elongated grains.

Associated with (010) is a second cleavage (121), also occurring in the a and b sections, and mostly in equidimensional grains. It is not readily identified from the first measurements in the section and α , β , γ and its poles are simply numbered for each grain and later plotted as

in D. 6. This diagram shows a fixed indicatrix and the cleavage poles and indicatrix actually measured for each grain in the section are rotated into their present positions. As a result the 320 cleavage poles show two maxima in relation to this fixed indicatrix. The two circled points in these maxima are the poles to the surface (121), calculated from the crystallographic axial ratio and plotted in relation to the fixed optic indicatrix here used. Since monoclinic crystals have one degree of freedom there are two such poles to this indicatrix — i. e., rotation of a monoclinic crystal about α or γ as an axis brings its crystallographic axes into a new position. This is illustrated in D. 6 by the two pole maxima. In the thin section the probability that one or the other position is occupied is the same and the pole maxima are actually approximately equally strong. c_1 and c_2 in the center of the diagram show the two possible positions of the vertical axis c_1 in relation to α , β , γ . As the measured pole maxima lie very close to the two poles calculated for (121) there can be little doubt that this is actually the translation measured.

The scattering of the outer contours of this diagram is noteworthy and can best be explained by reference to D. 7. It is seen that there is considerable overlapping into the zones occupied by (100), ($\bar{4}$ 03) and (010) and, as (010) is the only cleavage recognizable as such by optical measurement, it is probable that the outermost contours of D. 6 are actually (100) or ($\bar{4}$ 03) poles. Errors of measurement are undoubtedly also present but would not explain this extreme scattering unless other cleavage surfaces than (121) had been inadvertently included in the diagram.

A third cleavage parallel to (100) is seen principally in the c sections and in a and b sections for grains in which (010) stands approximately normal to ab . D. 8 shows 393 poles which are best referred to it. The cleavage surfaces in the sections, as with (121), could not be identified as such at first but after rotation in respect to a fixed indicatrix two maxima appear as shown. The two possible positions of a crystal are shown for this indicatrix and normals from the (100) surfaces cut the maxima almost exactly. Mention is made later of the prominent elongation of these maxima in the (100) zone.

The fourth cleavage ($\bar{4}$ 03) is shown only by section 34c and always in combination in the same grain with (100). D. 9 shows the four maxima resulting from rotation with respect to a fixed indicatrix — two corresponding to (100) for the two possible positions of the crystal in the center and two which are cut fairly accurately by normals drawn from constructed ($\bar{4}$ 03) surfaces of the crystal.

An interesting problem comes up from a consideration of the intersection lines of these (100) and $(\bar{4}03)$ surfaces. As (100) is parallel to c_0 , a diagram such D. 11, showing these intersection lines, should have one central maximum. Actually however two others also appear at approximately equal distances on either side of the center and symmetrical to α and γ . In order to analyse the problem, lines have been arbitrarily drawn through these two outlying maxima, and in such a way that the poles to these lines lie in zones containing (100) and (010) or $(\bar{4}03)$ and (010). Thus the two numbers 6 represent the poles to two cleavage surfaces whose intersection lies in the right-hand maximum. The other pairs of numbers form intersections. These same numbers have been also transferred to D. 9 and their positions with respect to the contours is of interest. 6 and 8 e. g. lie in weak submaxima of (100); 5 and 7 lie in weak but visible submaxima of $(\bar{4}03)$. As only 78 grains having this double cleavage were measured the statistical effect of the maxima of D. 9 and 11 is not particularly strong; in order however to explain the triple maxima of D. 11 one must postulate the presence of two other translations. With the meagre data at hand there is no object in attempting a calculation of the indices of these two possible surfaces but the probability of their presence in definite crystallographic zones is of importance.

A further problem concerns a comparison of the scattering of the contours for the four cleavages. D. 12 of (010) poles shows approximately circular contours and accurate orientation. The scattering can be adduced to errors of measurement. D. 13 shows all the (121) poles, arranged for only one of the crystal positions in order to accentuate the eccentricity of the contours around the actual (121) pole (circled dot). As already mentioned the outer contours probably belong to the (100) and $(\bar{4}03)$ diagrams and as the inner maximum shows no decided elongation it may be concluded that here also the scattering is due to errors of measurement. D. 14 shows all the $(\bar{4}03)$ poles arranged in like manner for only one of the two possible crystal positions in order to emphasize the eccentricity of the contours. In addition the whole is rotated into the middle of the projection. The contours are elongated parallel to β and there are two submaxima. D. 15 of the (100) poles is made in the same way as D. 14 and is likewise elongated and shows two submaxima. In D. 14 the mere elongation of the contours could be ascribed to errors in measuring the cleavage surfaces; in D. 15 however the elongation of the contours is too great for this to be admissible. The two submaxima may also be accidental but in view of the discussion of D. 11 their pre-

sence may have importance. It is seen therefore that the rotation of the (403) poles into the center of D. 14 brings out clearly the submaxima demanded to explain the triple maxima of D. 11. The submaxima of D. 15 originate from four different thin sections and have no direct relationship to D. 11 but considered in connection with the pronounced eccentricity of all the contours parallel to β they are probably not accidental. The general evidence of D. 15 is that, although (100) is the chief cleavage surface, other adjacent surfaces are utilized during the orientation process. Sander has already indicated a similar probability for calcite (L. 1) and the phenomenon may thus be of more general occurrence than is at present suspected.

Anomalous Orientation of α and γ^1 .

The anomalous result obtained in all the a and b sections (in which α and γ occupy identical positions in all the diagrams) requires further discussion. Three explanations immediately offer themselves — (1) Both a and b sections may have been accidentally made from the same surface of the specimens. (2) There may be a systematic error in determination of α and γ . (3) An involuntary selection of grains, not controllable by their shapes, is possible. Weighty arguments against all three of these explanations are not far to seek. Against (1) — the sections, when compared either with each other or with the surface of the specimen from which they were made, show unmistakable characters which exclude an error in their preparation. Against (2) — the position of γ' (see later discussion) checks with the measurements made; the method of measurement itself (described previously) has no possibility of ambiguity; the determination of the cleavage parallel to (121) is not possible in these sections if false determinations of α and γ are made. Further, (121) occurs in all these sections, and, as its poles in the diagrams lie approximately half-way between β and γ , this cleavage is not visible in any section in which the γ maxima lay in the center of the diagram. Against (3) — γ' for the measureable grains is just as strong in one section as another; moreover, the probability of the same kind of involuntary selection from specimens of three different types and localities is very small.

1) Since completion of the manuscript it has been brought to the writer's attention that F. K. Drescher of the Technische-Hochschule, Berlin, in preliminary measurements of gypsum a few years ago (unpublished work) found similar anomalous orientation which he ascribed to grinding. The probability of the hypothesis presented here is therefore strengthened.

The possibilities of reconciliation of the anomaly with α' and γ' are also worthy of note. (See D. 16 and 17.) As β is oriented normal to ab for most grains the problem is only a two-dimensional one and the planes of the diagrams referred to represent these two dimensions. As gypsum is monoclinic a crystal has one degree of freedom — i. e. rotation with fixed α or γ (which lie in the axial plane (010)) produces a second crystallographic orientation of the crystal. Conversely, rotation with fixed c_v produces a second optic orientation of the crystal. D. 16 illustrates the effect of rotation about c_v as an axis and shows the two possible positions of α , γ and the optic axes. The size of the optic angle indicates the angular range of α' and γ' . If two mutually perpendicular tangents drawn to the diagram are considered as a and b thin sections then the following is true. (1) If c_v is oriented perpendicular or parallel to b both sections show 100% γ' . (The width of the zone in which no α' occurs indicates the freedom of rotation allowed without affecting the 100% γ' .) (2) If c_v is oriented approximately 45 degrees to b neither section shows a predominance of α' or γ' (50% of each). (The assumption is also made that as many grains lie in one position as the other.) (3) If c_v is not oriented at all then two-thirds of the grains in both sections show γ' . This is so because the cone showing emergence of the obtuse bisectrix (thus showing γ' parallel to ab) is approximately twice as broad as the cone of emergence of the acute bisectrix (thus showing α' parallel to ab) and the degree of freedom does not enter the problem unless the grains are oriented.

D. 17 illustrates the effect of rotation about α or γ as an axis. c_v has now two possible positions and α' and γ' behave as follows. (4) If α or γ are oriented parallel or normal to b one section shows 100% α' and the other 100% γ' . (5) If they are oriented approximately 45 degrees to b both sections show 100% γ' . (6) If they are not oriented in any direction two-thirds of the grains in both sections show γ' .

Tests with the gypsum plate on all six a and b sections show a predominance of γ' parallel to the ab direction of the section, some stronger than others. Thus from the above analysis the following possibilities remain — (1) c_v may be oriented approximately parallel or normal to b (i. e. no central maxima can occur in the diagrams for α and γ). (2) α and γ may be oriented approximately 45 degrees to b . (3) There may be no orientation whatever. From a consideration of the a and b diagrams it is seen that these three conditions are not fulfilled; from a consideration of the b and c sections case (4) above fulfills the conditions with two possible positions for c_v and 100% γ' in the b sections. The a sections

should therefore, in order to correspond with this orientation show α' in the b direction of the section and γ in the center of the diagram. They do not, and for practical purposes are identical with the b sections. Thus, from the standpoint of the gypsum plate tests, a reconciliation of the anomaly is impossible.

In addition to this feature of the a and b sections one of the c sections (35c, which shows 40% of the measured grains with the optic plane normal to the section) also shows α in the center of the diagram. This may be a coincidence, but combined with the data from the a and b sections the whole shows that, in every case in which the optic plane stands normal to the surface of the section, α is also approximately normal to the surface of the section.

In explanation of the phenomenon there remains only one possibility, namely, a selective re-orientation of the grains due to the grinding of the thin section. Such a re-orientation occurs only with grains whose (010) plane is perpendicular to the plane of the surface being ground — therefore chiefly in the a and b sections. It is exclusively a re-orientation of the space lattices of the grains as it is obvious that an accompanying rearrangement of the grains themselves (if at all possible through grinding) would result in torn, fibrous grains impossible to measure. The optical effect, that α is reoriented approximately normal to the ground surface, is probably not the controlling factor in the case; from experience it is known that crystallographic surfaces are controlling factors in orientation processes. It happens that α in gypsum lies approximately normal to the plane (201) and it may therefore be assumed that, in grains in which the crystallographic zone normal to β (and containing (201)) stands normal to the surface being ground, (201) itself is re-oriented parallel to the ground surface. Obviously it is impossible to determine such a surface parallel to the surface of the thin sections and it must of necessity remain hypothetical.

Of the two visible and determined cleavages in the grains under discussion only (121) is controlled by the positions of α and γ . The second cleavage, (010), is quite independent of them. The cleavages parallel to (121) however must of necessity develop as a result of this re-orientation as they are determined solely as a result of their relation to the indicatrix of the grain in which they occur. It is significant that the (010) and (121) cleavages are never seen together in the same grain; thus the way is left open for a reasonable explanation of the α — γ relations. In summary explanation therefore of the α — γ anomaly, it is postulated that the grinding causes a selective re-orientation of the space lattices of the

grains, which re-orientes the crystallographic zone normal to β , brings ($\bar{2}01$) parallel to the surface of the section (indicated by orientation of α) and causes development of (121) approximately normal to the ground surface¹).

Correlation of Data.

The conclusion that (010) is oriented in ab is the main result of the present analysis and checks with Mügge's earlier experimental work on single crystals in which he found that gliding or translation occurred parallel to this surface. (010) is also the lattice plane in gypsum which is most thickly occupied by atoms and its determination as the chief translation surface in the fabric checks with metallographic conclusions regarding the relation between the best gliding surface and the character of the lattice plane.

Mügge's determination of c_v as the glide direction is not supported by the present analysis. His experiments with thin (010) cleavage plates showed that bending (and therefore gliding) occurred most perfectly parallel to c_v . Due to the artificial orientation of the a and b sections just described only the c sections give dependable evidence and they indicate an inaccurate orientation but with a tendency for c_v to lie more nearly parallel to b than to a . From experience with tectonites such as the present material, b (defined by the direction, or tectonic axis, visible in the rock) is normal to the translation direction in the ab plane of schistosity. Direct proof of this is afforded — (1) by specimen 36 in which the b section shows microscopic folds and (2) by the (100) maximum of the same section parallel to b . Obviously the main translation direction is not parallel to b under such circumstances and a must therefore be the direction of transport of material during the orientation.

In the mechanics of the orientation the relations of the three cleavages (010), (100), ($\bar{4}03$) to one another are not entirely clear. The orientation of (010) forms the schistosity of the rock and in terms of the conventional strain ellipsoid lies parallel to one of the circular sections. (100) can not be related with certainty to this ellipsoid and perhaps was developed during another act of deformation. As ($\bar{4}03$) occurs only in grains in which (100) is also found it has probably a similar origin. The complete history of the mechanics of the orientation is probably complicated and without more data hypotheses are scarcely justified. The grains oriented

1) In fairness to Sander it must be stated that he does not share the writer's opinion regarding this feature of re-orientation through grinding. He believes that the third of the possibilities listed on p. 334 is responsible for the anomalous orientation.

with (010) perpendicular to ab are also unexplained in this connection. They form a persistent minority whose place in the orientation diagrams is definite and may indicate either (1) a residual orientation (Restregel of Sander L.1) or (2) a second 'crossed' strain (E' of Sander L.1). These two possibilities are not elaborated further as too little material has been examined to warrant it.

Final Summary.

1. (010) of the majority of the grains is parallel to the plane of schistosity ab of the three specimens. The uniformity of the orientation is greater for specimen 36 (pre-crystallization deformation) than for the other two (post-crystallization deformation). The orientation is also more accurate for elongated than for equidimensional grains. Oscillation of (010) in ab , similar to that found for mica, is of common occurrence. Mügge's determination of (010) as the chief gliding plane of gypsum is thus upheld.

2. c_v (the vertical axis and axis of elongation) lies more nearly parallel to b than to a and has an oscillation in ab of approximately 45 degrees on either side of b . This orientation is not distinct for the specimens (34 and 35) which show postcrystallization deformation. Mügge's determination of c_v as the glide line of gypsum is thus not supported by the present analysis.

3. (010) of a minority group of grains lies normal to the plane of schistosity ab and in one case (35b) is oriented approximately normal to b .

4. The anomalous orientation of α and γ in the a and b sections is considered to be due to a re-orientation of certain crystal lattices caused by grinding of the sections; the crystallographic zone normal to β is re-oriented so as to bring ($\bar{2}01$) parallel to the ground surface and at the same time cleavages parallel to (121) are developed approximately perpendicular to the ground surface.

5. Cleavages parallel to ($\bar{4}03$) and (100) are developed, the latter very abundantly. Evidence is given to indicate that cleavages form on adjacent surfaces as well.

The summary of the data brings out features of fabric orientation not only of importance for gypsum but also for petrofabric analyses in general. It is hoped that other studies of gypsiferous schist will be made in the near future for purposes of comparison.

Figures.

The a , b , c coordinates are represented by the edges of the cube and the original diagrams are re-constructed to fit the ellipses projected on the three cube planes ab , ac , and bc . The solid black areas denote the greatest maximum for a diagram; the dotted areas denote the distribution of the remaining measurements of the diagram. The percentage of the projected points found between adjacent contours is given below for each diagram.

Figure 1 — Specimen from St. Jakob in Ahrntal, Italian Tyrol.

1. $142 \gamma s$ —13, 9, 5, 1%.
2. $142 \alpha s$ —33, 21, 9, 1%.
3. $142 \beta s$ —21, 13, 5%.
4. $100 \gamma s$ —13, 7, 1%.
5. $100 \alpha s$ —25, 13, 1%.
6. $435 \beta s$ —17, 13, 5, 1%.
7. 174 poles to (010) translation surfaces. 17, 9, 1%.
8. $230 \alpha s$ —10, 5, 1%.
9. $230 \beta s$ —13, 5, 1%.
10. $230 \gamma s$ —5, 3, 1%.
11. 260 poles to (100) translation surfaces. 9, 5, 1%.

Figure 2 — Specimen from Gacht Pass, Austrian Tyrol.

1. $202 \gamma s$ —5, 3, 1%. Selection of equidimensional grains.
2. $202 \alpha s$ —15, 11, 7, 1%. Selection of equidimensional grains.
3. $202 \beta s$ —11, 8, 5, 1%. Selection of equidimensional grains.
4. $83 \beta s$ —13, 7, 1%. Selection of elongated grains.
5. $83 \alpha s$ —7, 4, 1%. Selection of elongated grains.
6. $83 \gamma s$ —7, 4, 1%. Selection of elongated grains.
7. $260 \gamma s$ —5, 1%. Selection of equidimensional grains.
8. $260 \alpha s$ —9, 5, 1%. Selection of equidimensional grains.
9. $260 \beta s$ —9, 5, 1%. Selection of equidimensional grains.
10. $212 \beta s$ —17, 9, 1%. Selection of equidimensional grains.
11. $212 \alpha s$ —13, 9, 5, 1%. Selection of elongated grains.
12. $212 \gamma s$ —5, 1%. Selection of elongated grains.
13. 238 poles to (100) and ($\bar{4}$ 03) translation surfaces. 7, 5, 1%.
14. $235 \beta s$ —11, 5, 1%.
15. $235 \alpha s$ —9, 5, 1%.
16. $235 \gamma s$ —3, 1%.

Figure 3 — Specimen from Fernstein (Fern Pass) Austrian Tyrol.

1. $240 \gamma s$ —5, 1%.
2. $240 \alpha s$ —13, (9, 1%).
3. $240 \beta s$ —9, 5, 1%.
4. 121 poles to (121) translation surfaces. 10, 7, 1%.
5. $186 \gamma s$ —4, 1%.
6. $186 \alpha s$ —13, and, 1%.
7. $186 \beta s$ —10, 7, 1%.
8. 186 poles to (121) translation surfaces. 10, 7, 1%.
9. $270 \alpha s$ —10, 4, 1%.
10. $270 \beta s$ —14, 9, 7, 1%.
11. $270 \gamma s$ —4, 1%.

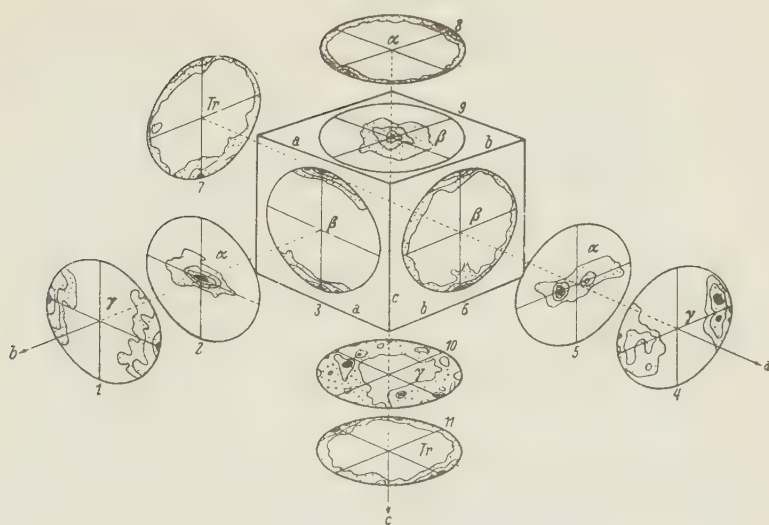


Fig. 1.

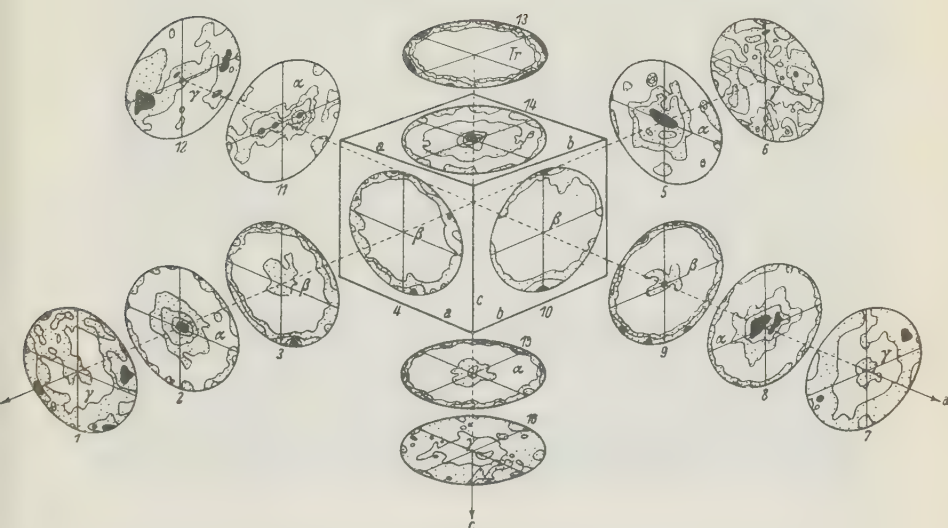


Fig. 2.

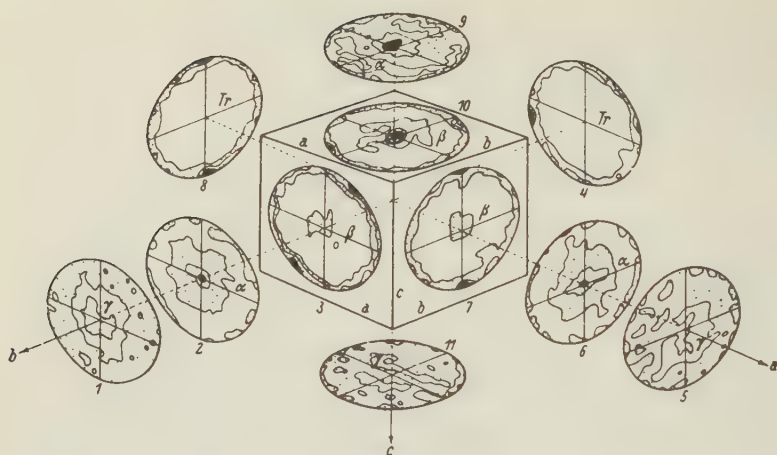


Fig. 3.

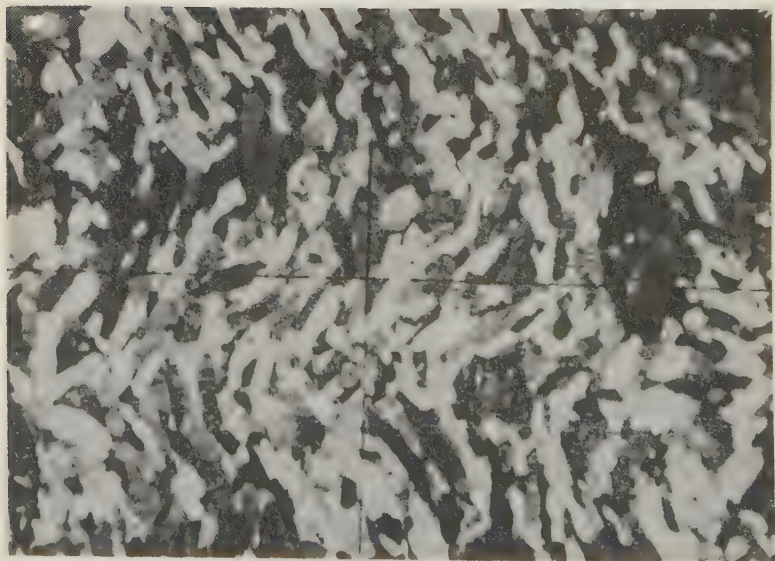


Fig. 4. Photomicrograph of section *b*, specimen 36. Reproduced from Sander's "Gefügekunde der Gesteine", 1930, through the courtesy of Verlag Julius Springer, Vienna.

Diagrams.

The solid black areas denote the greatest maximum for each diagram. The percentage of points in these areas and of those contained between adjacent contours is given below for each diagram.

1. Crystallographic and optic data for gypsum. Projection made for upper half of the sphere.
2. $142\alpha s$ —33, 29, 25, 21, 17, 13, 9, 5, 1%. See Plate 1, D. 2.
3. $142\beta s$ —(top and bottom of diagram) 21, 17, 13, 9, 5, 1%. See Pl. 1, D. 3.
 $142\gamma s$ —(sides of diagram) 13, 9, 5, 1%. See Pl. 1, D. 1.
4. $435\beta s$ —47, 15, 13, 11, 9, 7, 5, 3, 1%. See Pl. 1, D. 6.
5. 174 poles to (010) translation surfaces. 17, 13, 9, 5, 1%. See Pl. 1, D. 7.
6. 320 poles to (121) translation surfaces arranged to a fixed optic indicatrix. 9, 7, 5, 3, 1%. c_1 and c_2 represent the two possible positions of the vertical crystallographic axis for this fixed optic indicatrix.
7. Total diagram (933 points) of all poles to the translation surfaces (010), (100), ($\bar{4}03$) and (121).
8. 393 poles to (100) translation surfaces arranged to a fixed optic indicatrix. 16, 11, 6, 1%. The two possible positions of an assumed crystal for this fixed indicatrix are shown in the middle of the diagram.
9. 238 poles to (100) and ($\bar{4}03$) translation surfaces arranged to a fixed optic indicatrix. (Section 34c.) 9, 7, 5, 3, 1%. The positions of the two assumed crystals in the centre correspond to the degree of freedom possible for monoclinic crystals. ($\bar{4}03$) is found only in grains also containing (100).
10. Schematic representation of the maxima for the poles to all four translation surfaces. Compare D. 7.
11. 78 projection points of intersection lines of 2-translation surface grains (100) and ($\bar{4}03$) from section 34c. See also D. 9. 13, 10, 7, 4, 1%. Arranged to a fixed optic indicatrix.
12. 125 poles to (010) translation surfaces arranged to a fixed optic indicatrix. 75, 50, 25, 5, 1%. Compare eccentricity of the contours with that of D. 13 14, 15.
13. 320 poles to (121) translation surfaces arranged to a fixed optic indicatrix. 20, 15, 10, 5, 1%. Constructed for only one of the two possible crystal positions in order to show the eccentricity of the contours from the central maximum. See also D. 12, 14, 15.
14. 95 poles to ($\bar{4}03$) translation surfaces arranged to a fixed optic indicatrix. 30, 20, 10, 3%. Constructed for only one of the two possible crystal positions in order to show the eccentricity of the contours. See also D. 12, 13, 15.
15. 393 poles to (100) translation surfaces arranged to a fixed optic indicatrix. 26, 21, 16, 11, 6, 1%. Constructed for only one of the two possible crystal positions in order to show the eccentricity of the contours. See also D. 12, 13, 14.
16. Schematic diagram to illustrate the degree of freedom of gypsum. Fixed vertical axes and two optic positions shown.
17. Schematic diagram to illustrate the degree of freedom of gypsum. Fixed optic axes and two positions of the vertical axis shown.

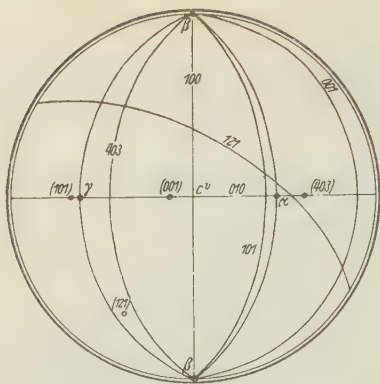


Diagram 1.



Diagram 2.

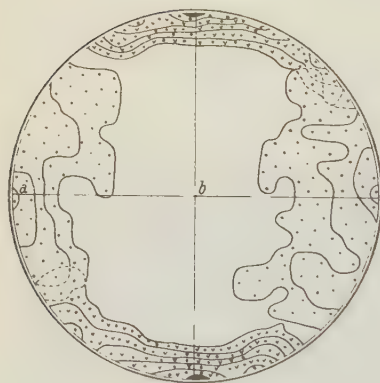


Diagram 3.

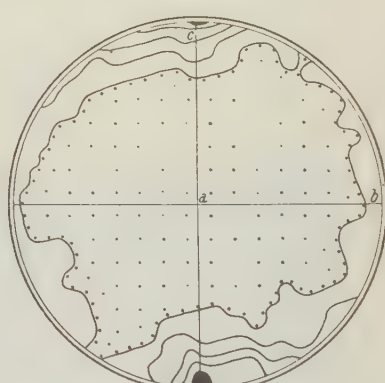


Diagram 4.

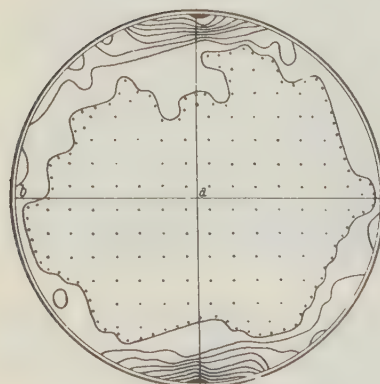


Diagram 5.

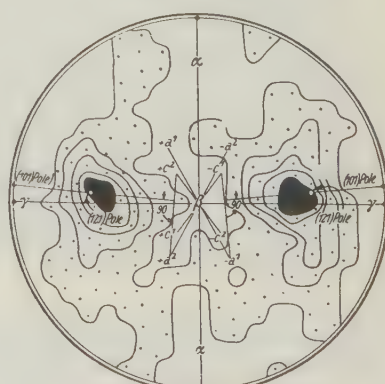


Diagram 6.

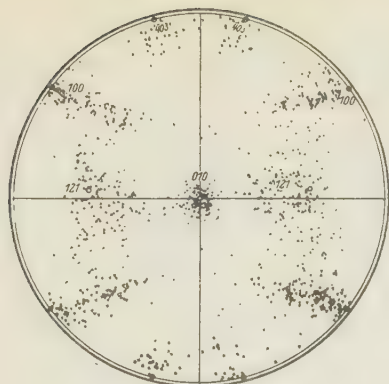


Diagram 7.



Diagram 8.



Diagram 9.

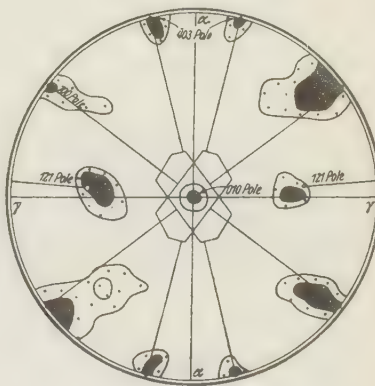


Diagram 10.

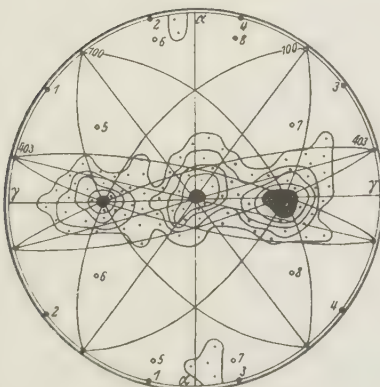


Diagram 11.

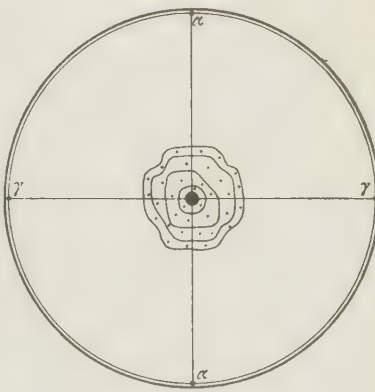


Diagram 12.



Diagram 13.

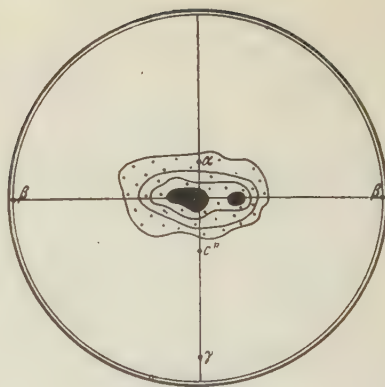


Diagram 14.

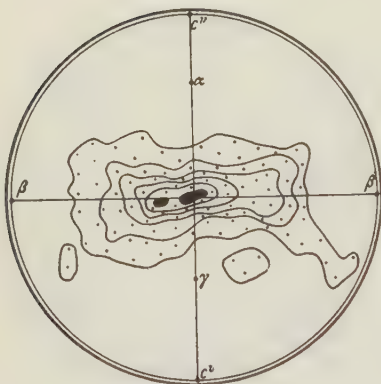


Diagram 15.

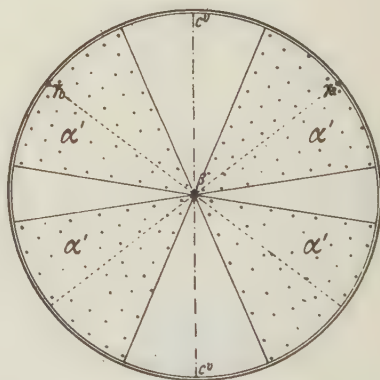


Diagram 16.

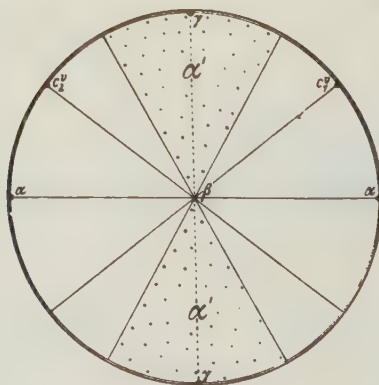


Diagram 17.

Literature.

1. Sander, B., Gefügekunde der Gesteine. Springer 1930.
2. Mügge, O., Über Translationen in Kristallen. Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. 1 (1898) 90.
3. Knopf, E. B., Petrotectonics. Amer. J. Sci. 25 (1933) 433.
4. Sander, B., Petrofabrics and Orogenesis. Amer. J. Sci. 28 (1934) 37.
5. Sander, B., Fortschritte der Gefügekunde usw. Fortschr. d. Mineral. 18 (1934) 3.

Mineralogisches Institut Innsbruck, Austria.

Received Juni 4th, 1935.

The Crystallographic Laboratory, Cambridge. Karpow Institute of Physical Chemistry, Moscow.

The Structure of Strontium and Barium Peroxides SrO_2 and BaO_2 .

By J. D. Bernal, E. Djaltova, I. Kasarnowsky, S. Reichstein, A. G. Ward.

Abstract.

Strontium and Barium Peroxides are shown to have the Calcium Carbide structure and the size of the unit cells is given by:

Strontium Peroxide $a = 5.02 \text{ \AA}$, $c = 6.55 \text{ \AA}$.

Barium Peroxide $a = 5.34 \text{ \AA}$, $c = 6.77 \text{ \AA}$.

The structures are confirmed by density measurements and by the comparison between the calculated and observed intensities, the results in both cases being very satisfactory. The distance between the centres of the oxygen atoms in the O^{2-} ion are shown to be:

Strontium Peroxide $d_{o-o} = 1.35 \text{ \AA}$

Barium Peroxide $d_{o-o} = 1.29 \text{ \AA}$.

These distances are the length of the oxygen-oxygen single bond, the difference in the two cases being ascribed to contrapolarisation. Subject to allowances for this the length of the bond is taken to be:

$$\underline{d_{o-o} = 1.31 \pm 0.03 \text{ \AA}.$$

1. Introduction.

The structures of strontium and barium peroxides are of importance in confirming Mendeleef's classification of the peroxides. According to the usual ideas of valency, in the 'superoxides' (Na_2O_2 , BaO_2 etc.) the valency of the metal atom is not greater than in the normal oxide and the oxygen atoms are linked by a single bond. In contrast to this the valency of the metal atom in a 'polyoxide' (MnO_2 , PbO_2) is greater than in the normal basic oxide and the oxygen atoms are linked by a double bond to it. If the crystal structure is to confirm this, we should expect to find the oxygen in the structure existing as definite radicles O_2^{2-} for the superoxides and as ions O^{2-} for the polyoxides. In the following paper the structures of strontium and barium peroxides were derived from powder photographs and are shown to confirm Mendeleef's theory, and in addition the length of the oxygen-oxygen single bond is evaluated.

Considerable difficulty was found in preventing the peroxides becoming hydrated during the exposures, but this was overcome and powder photographs of the two substances were obtained. Heavy general fogging added very appreciably to the difficulty of intensity estimation and prevented the use of microphotometric methods. In virtue of this it was necessary to make great use of considerations of atomic and ionic size but the intensities gave an excellent confirmation of the results derived in this way.

2. The Preparation of the Pure Anhydrous Peroxides.

The preparation of the pure peroxides of the alkaline earth metals presents some difficulties¹). The following method was worked out, giving compounds with a 99.0—98.8% BaO_2 and SrO_2 content.

For the preparation of the barium peroxide, an aqueous solution of barium hydroxide was mixed with a 3% solution of hydrogen peroxide. The precipitate of barium peroxide octohydrate obtained was repeatedly washed with twice distilled water which was free of carbon dioxide and was saturated with oxygen. The precipitate was then dried for one month over phosphorus pentoxide in an oxygen atmosphere at room temperature. Attempts to dehydrate by heating in a vacuum or in oxygen resulted in considerable losses of oxygen and only the above method gave satisfactory results.

For the preparation of the hydrate of barium peroxide an apparatus was used which enabled the manipulations to be performed in a stream of purified air²). The composition of the samples of the anhydrous barium peroxide are given in Table I.

Table I. Percentage composition of samples of barium peroxide.

Sample	% BaO	% active oxygen	% BaO_2
1	89.62	9.34	98.96
2	89.58	9.35	98.93
3	89.86	9.36	99.22
4	89.90	9.38	99.18
5	90.38	9.40	99.78

The density of the barium peroxide was determined by means of a pycnometer at 25° C. The volume of the pycnometer was 5 ccs., and the diameter of the marked tube was 1.5 mm. The mean value of the

1) Askenasy and Rose, Z. anorg. allg. Chem. 189 (1930) 4.

density of barium peroxide is 5.43 ± 0.01^1). The value of the density given in the International Critical Tables is 4.958. For barium peroxide of Kahlbaum with a 90% BaO_2 content a value very close to the above, 4.968, was obtained.

It is of interest to note that value of the density of BaO , which was also measured, (corresponding to the value of Brugelmann²) and other authors) was 5.72, which is very appreciably less than the value derived from X-Ray data, which Haase gives as 5.98 and 6.099³). The occurrence of a similar discrepancy in the case of the peroxide would not be surprising and will be seen to exist.

The preparation of the strontium peroxide octohydrate was carried out using the same apparatus as for the barium compound, the solutions used being aqueous strontium nitrate, 6% hydrogen peroxide and 25% ammonia solution. Washing and dehydration were carried out as for BaO_2 .

The composition of the strontium peroxide samples is shown in Table II. The mean value of the strontium peroxide density at 25° C was found to be 4.45 ± 0.01 .

Table II. Percentage composition of samples of strontium peroxide.

Sample	% SrO	% active oxygen	% SrO_2
1	85.55	13.19	98.74
2	85.90	13.22	99.12
3	86.03	13.25	99.28
4	86.10	13.30	99.40

Unfortunately the powder photographs were made using samples which had been kept three years and were somewhat decomposed. The barium peroxide content in the sample used was 97.5% and the strontium peroxide content was 96.5%.

3. The Indexing of the Reflections and the Determination of the Size of the Unit Cell.

The values of the spacings for the various reflections were calculated from the powder photographs of the two substances, using calibration photographs of sodium chloride. Copper radiation was used so the reflections due to CuK_β had to be distinguished and eliminated. Under the microscope, crystals of the substances were seen to be rectangular

1) Reichstein, S., and Kasarnowsky, I., J. phys. Chem. (Russ.) 3 (1932) 83. 2) Brugelmann, Z. analyt. Chem. 30 (1891) 580.

3) Haase, Z. Kristallogr. 65 (1927) 509.

prisms almost cubical but slightly elongated in one direction, suggesting tetragonal symmetry. They were strongly birefringent with the slow direction along the prism axis. These facts, together with the similarity in formula, suggested that the structures were the same as that of calcium carbide¹). In this structure, we have metal atoms at the lattice points of a face-centred tetragonal lattice and C_2^{2-} ions oriented parallel to the c direction on a similar lattice moved $\frac{1}{2}a$ in the a direction. The single parameter is the distance of the carbon atoms from the points of this second lattice. Fig. 1 gives a cross-section of the structure in the a - c plane.

This structure was used to calculate the approximate size of the unit cells for strontium and barium peroxides, so that in indexing the reflections only a limited region of the Hull-Davey charts need be used. Referring to Fig. 1 we see that, for strontium peroxide, c and a are given by:

$$c = 2r_{Sr^{2+}} + 2r_{O^{2-}} + d_{O-O}$$

$$a = 2((r_{Sr^{2+}} + r_{O^{2-}})^2 - (\frac{1}{2}d_{O-O})^2)^{\frac{1}{2}}.$$

We can obtain a similar expression for barium peroxide. Then taking $r_{Sr^{2+}} = 1.27 \text{ \AA}$, $r_{Ba^{2+}} = 1.45 \text{ \AA}$ and $r_{O^{2-}} = d_{O-O} = 1.32 \text{ \AA}$, we have the following values for c and a .

Strontium Peroxide $a = 5.04 \text{ \AA}$ $c = 6.5 \text{ \AA}$ and $c/a = 1.29 \text{ \AA}$.

Barium Peroxide $a = 5.4 \text{ \AA}$ $c = 6.86 \text{ \AA}$ and $c/a = 1.27 \text{ \AA}$.

An excellent fit was obtained for both substances on the Hull-Davey charts in the region $c/a = 1.28$ and about the first twenty lines of each photograph were indexed. An accurate value of a was found by using those reflections for which $l = 0$, since then the formula for the spacings contains only a :

$$d(hkl) = 1/(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2})^{\frac{1}{2}}.$$

Then c was found using planes for which $l \gg h, k$ since only 002 was present of the planes for which h, k were zero. Using these values, all the spacings were calculated, and the agreement between these and the observed values shows that the cell size we have obtained cannot be inaccurate by more than 0.02 \AA in c and a .

The final results are:

Strontium Peroxide $a = 5.02 \text{ \AA}$ $c = 6.55 \text{ \AA}$

Barium Peroxide $a = 5.34 \text{ \AA}$ $c = 6.77 \text{ \AA}$.

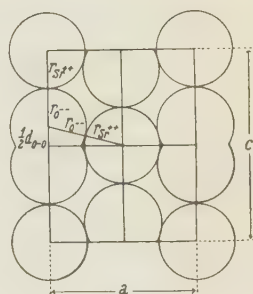


Fig. 1.

1) von Stackelberg, Z. physik. Chem. (B) 9 (1930) 437; Naturwiss. 18 (1930) 305.

Table III. Comparison of the observed and calculated spacings.

Plane		Strontium Peroxide		Barium Peroxide	
Number	Indices	Calc:	Observed	Calc:	Observed
1	002	3.276	3.241	3.384	3.358
2	111	3.120	3.087	3.298	3.261
3	200	2.516	2.511	2.670	2.663
4	202	1.992	1.990	2.096	2.079
5	113	1.860	1.862	1.937	1.925
6	220	1.774	1.770	1.887	1.884
7	004	1.637	a	1.692	a
8	222	1.561	1.553	(1.649)	(1.640)
9	131	1.542	1.539	(1.638)	(1.640)
10	204	1.369	1.376	1.430	1.432
11	133	1.284	1.286	1.352	1.353
12	400	1.255	1.257	1.335	1.338
13	115	1.229	1.238	1.275	1.276
14	224	1.204	1.212	1.260	1.264
15	402	(1.171)	(1.174)	(1.242)	(1.242)
16	331	(1.164)	(1.174)	(1.238)	(1.242)
17	240	1.122	1.124	1.194	1.195
18	006	1.094	a	(1.129)	(1.127)
19	242	1.062	1.064	(1.126)	(1.127)
20	333	1.041	1.042	1.099	1.099
21	135	1.040	1.015	1.056	1.058
22	206	1.001	a	1.081	a
23	404	0.996	0.997	1.048	a
24	151	0.974	0.975	1.035	1.037
25	226	(0.930)	(0.929)	(0.968)	(0.972)
26	244	(0.926)	(0.929)	(0.976)	(0.972)
27	153	0.897	0.899	0.950	0.953
28	440	0.887	0.888	0.944	0.940
29	335	0.878	a	0.921	0.924
30	442	0.856	0.856	0.910	0.910

Table III shows the agreement between the spacings calculated from these values and the observed spacings.

4. The Space-Group and Density.

The only planes which are present have hkl either all even or all odd. This corresponds to a face-centred lattice. There are no other significant absences, since we should expect 004 and 006 to be very weak and the only other absences are reflections for which θ is large, so they would in any case be very hard to observe on the heavily fogged film. We consequently take the space-group to be the same as for calcium

carbide² i. e. $F_{4/mmm} = D_{4h}^{17} - 1_{4/mmm}$. This is confirmed by the agreement between the observed and calculated intensities.

The measured densities of the powders were:

Strontium Peroxide 4.45 and Barium Peroxide 5.43.

The calcium carbide structure has four molecules per unit cell, so the X-ray densities are:

Strontium Peroxide 4.77 and Barium Peroxide 5.68.

The measured values are clearly too low but considering the physical state of the powder no better agreement could be expected.

5. Determination of the Parameter u and the Ionic Sizes.

Considering the strontium and barium ions as having the same size in these structures as in BaO and SrO ($r_{Ba^{2+}} = 1.45 \text{ \AA}$ and $r_{Sr^{2+}} = 1.27 \text{ \AA}$) we can obtain d_{0-0} .

In strontium peroxide we have

$$\begin{aligned} d_{0-0} &= c - 2r_{Sr^{2+}} - 2r_{O^{2-}} \\ &= 1.23 \text{ \AA} \end{aligned}$$

and in Barium Peroxide

$$d_{0-0} = 1.37 \text{ \AA}.$$

We now use these values to obtain a , and the results are:

Strontium Peroxide. $a = 5.00 \text{ \AA}$. Barium Peroxide. $a = 5.40 \text{ \AA}$.

The measured values obtained in 2. are:

Strontium Peroxide. $a = 5.02 \text{ \AA}$. Barium Peroxide. $a = 5.34 \text{ \AA}$.

This discrepancy indicates that our assumption that the size of the barium and strontium atoms is the same, as in the oxides, is unjustified. As the value of a depends little on d_{0-0} , we can alter $r_{Sr^{2+}}$ and $r_{Ba^{2+}}$ to give a correctly without the corresponding change in d_{0-0} affecting it appreciably. So we take $r_{Ba^{2+}} = 1.42 \text{ \AA}$ and $r_{Sr^{2+}} = 1.29 \text{ \AA}$. This gives the values of d_{0-0} and a as:

Strontium Peroxide. $d_{0-0} = 1.35 \text{ \AA}$ $a = 5.02 \text{ \AA}$

Barium Peroxide. $d_{0-0} = 1.29 \text{ \AA}$ $a = 5.33 \text{ \AA}$.

From d_{0-0} we can obtain the parameter u which is given by $u = \frac{1}{2}d_{0-0}/c$.

Strontium Peroxide. $u = 0.103$ Barium Peroxide. $u = 0.096$.

6. Comparison of Observed and Calculated Intensities.

The calculation of the intensities in a powder photograph is always a matter of considerable difficulty owing to the doubtful nature of the

correction for absorption. In this paper the formula due to Claasen¹⁾, which is applicable to a cylindrical specimen, was used and was found to give very satisfactory results. If we omit the temperature factor, the formula becomes:

$$I = AKNF^2 \Theta.$$

K is the numerical constant, F the structure factor, and N is the number of diffracting planes. Θ is given by the expression:

$$\Theta = \frac{1 + \cos 2\theta}{\sin 2\theta \sin \theta}.$$

A is the absorption factor and is given by the expression:

$$A = \frac{I}{\mu R} \left(\alpha + \frac{2\beta}{\mu R} + \frac{6\gamma}{\mu^2 R^2} \dots \right)$$

μ is the linear absorption coefficient, R the radius of the specimen and α , β , and γ are constants which Claasen has evaluated. μ is very large so the term in γ is negligible. The values of α and β used are given in Table IV. Then omitting constant factors we have finally for the intensity:

$$I = A'NF^2 \Theta$$

where

$$A' = (\alpha + 2\beta/\mu R)$$

Table IV. Variation of α and β with θ . (After Claasen).

θ	α	β
0.0	0.0	3.0
22.5	3.1	4.0
45.0	11.4	9.0
67.5	23.2	5.0

The values of μ were found from the atomic absorption coefficients, using the measured rather than the X-ray density.

Strontium Peroxide. $\mu = 400$

Barium Peroxide. $\mu = 1610$.

The value of R was unknown but must be of the order of 0.25 mm. and using this the magnitude of A' for $\theta = 0^\circ$, $22\frac{1}{2}^\circ$, 45° , $67\frac{1}{2}^\circ$ was readily found. Then the values of A' were graphed to give A' for any value of θ .

The atomic positions in the calcium carbide structure are:

Metal atoms at 000 , $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$, $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$, $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$

Nonmetal atoms at $00\frac{1}{2} \pm u$, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2} \pm u$, $\frac{1}{2}0 \pm u$, $0\frac{1}{2} \pm u$.

These give a structure factor which on reduction and omitting a numerical factor becomes:

1) Claasen, Philos. Mag. 9 (1930) 57.

Strontium Peroxide. $F = f_{Sr^{2+}} \pm 2f_{O^{2-}} \cos 2\pi 1u$ Barium Peroxide. $F = f_{Ba^{2+}} \pm 2f_{O^{2-}} \cos 2\pi 1u$.

The positive sign is for reflections for which hkl are even and the negative sign for hkl odd. The values of $f_{Sr^{2+}}$, $f_{Ba^{2+}}$, and $f_{O^{2-}}$ were taken from the Hartree and Thomas models. The values of the parameter u are given in 4.

Table V. Contributions of oxygen, strontium and barium to the structure factors of strontium and barium peroxides.

No.	Indices	$f_{Sr^{2+}}$	$2f_{O^{2-}} \cos 2\pi Cu$	$F(SrO_2)$	$f_{Ba^{2+}}$	$2f_{O^{2-}} \cos 2\pi Cu$	$F(BaO_2)$
1	002	31.6	3.6	35.2	48.3	4.6	52.9
2	111	31.2	10.5	20.7	48.0	10.5	37.5
3	200	29.2	10.6	39.8	45.6	11.2	56.8
4	202	26.8	2.5	29.3	42.2	3.4	45.6
5	113	26.0	-3.3	29.3	41.0	-2.0	43.0
6	220	25.3	8.2	33.5	40.6	8.6	49.2
7	004	24.5	-6.6	17.9	38.7	-5.6	33.1
8	222	23.7	2.0	25.7	38.2	2.8	41.0
9	131	23.6	5.9	17.7	38.2	6.3	31.9
10	204	22.3	-5.6	16.7	35.8	-4.9	30.9
11	133	21.3	-2.2	23.5	34.7	-1.4	36.1
12	400	20.9	5.8	26.7	34.6	6.0	40.6
13	115	20.9	-5.8	26.7	33.6	-5.7	39.3
14	224	20.7	-4.8	15.9	33.3	-4.1	29.2
15	402	20.3	1.5	21.8	33.0	2.0	35.0
16	331	20.3	4.3	16.0	33.0	4.6	28.4
17	240	19.8	5.2	25.0	32.4	5.4	37.8
18	006	19.7	-3.6	16.1	31.5	-4.5	27.0
19	242	19.2	1.3	20.5	31.5	1.8	33.3

In Table V we have tabulated the values of $f_{Sr^{2+}}$, $2f_{O^{2-}} \cos 2\pi 1u$; $f_{Ba^{2+}}$, $2f_{O^{2-}} \cos 2\pi 1u$ to show the extent to which the oxygen atoms affect the structure factor. It is obviously pointless to consider the reflections for which θ is large since then the oxygen contribution would be negligible. It is seen that the results for strontium peroxide are of greater importance than those for barium peroxide owing to the greater influence of the oxygen. The general agreement (in Tables VI and VII) is very good and fully justifies the assumption that the structure was the calcium carbide type. The slight falling off of the observed intensities compared with those calculated as θ increases is probably due to some factor such as the temperature correction.

The intensities are of no value in obtaining an accurate value of the parameter u since the only planes for which the oxygen contribution is appreciable are those which are unaffected by a small change in the

Table VI. Comparison of the observed and calculated intensities for Strontium Peroxide.

No.	Indices	<i>F</i>	<i>N</i>	<i>A'</i>	Θ	<i>I</i> calc.	<i>I</i> obs.
1	002	35.2	2	2.16	1.55	8.35	w
2	111	20.7	8	2.24	1.42	11.25	m
3	200	39.8	4	2.88	0.93	16.9	vs
4	202	29.3	8	4.0	0.55	15.2	s
5	113	29.3	8	4.4	0.47	14.3	s
6	220	33.5	4	4.8	0.40	8.6	m
7	004	17.9	2	5.6	0.33	1.1	a
8	222	25.7	8	6.2	0.29	9.5	m
9	131	17.7	16	6.2	0.285	8.8	m
10	204	16.7	8	8.0	0.215	3.9	vvw
11	133	23.5	16	9.2	0.188	15.2	s
12	400	26.7	4	9.6	0.180	4.8	vvw
13	115	26.7	8	9.9	0.175	9.9	w
14	224	15.9	8	10.4	0.166	3.5	vvw
15	(402)	21.8	8	(11.0)	(0.158)	10.4	w
16	(331)	16.0	8	(11.0)	(0.158)		
17	240	25.0	8	12.4	0.148	10.3	w
18	006	16.1	2	13.2	0.142	0.5	a
19	242	20.5	16	14.0	0.138	13.0	m

Table VII. Comparison of the observed and calculated intensities for Barium Peroxide.

No.	Indices	<i>F</i>	<i>N</i>	<i>A'</i>	Θ	<i>I</i> calc.	<i>I</i> obs.
1	002	52.9	2	1.48	1.70	14.1	vw
2	111	37.5	8	1.60	1.58	28.2	m
3	200	56.8	4	2.08	1.05	28.1	s
4	202	45.6	8	3.04	0.62	31.3	s
5	113	43.0	8	3.48	0.51	26.2	s
6	220	49.2	4	3.68	0.48	17.1	m
7	004	33.1	2	4.40	0.36	3.5	a
8	(222)	41.0	8	(4.80)	(0.334)		
9	(131)	31.9	16	(4.80)	(0.334)	47.6	vvs
10	204	30.9	8	6.32	0.237	11.4	w
11	133	36.1	16	7.08	0.206	30.4	vs
12	400	40.6	4	7.32	0.204	9.9	w
13	115	39.3	8	8.00	0.185	18.2	m
14	224	29.2	8	8.20	0.183	10.2	w
15	(402)	35.0	8	(8.52)	(0.177)		
16	(331)	28.4	8	(8.52)	(0.177)	24.0	s
17	240	37.8	8	9.48	0.162	17.5	m
18	(006)	27.0	2	(10.80)	(0.148)		
19	(242)	33.3	16	(10.80)	(0.148)	29.2	vs

parameter. Even in the case of calcium carbide itself when single crystal photographs were available, the parameter could only be obtained approximately. The value of these intensity measurements is that they establish definitely that we are dealing with the calcium carbide structure.

7. Discussion of the Structure.

Fig. 2 illustrates the structures and in particular shows the packing. It must be borne in mind that such a drawing is only a very crude representation of the structure, though the use of the idea of definite packing sizes which we have used throughout gives results which are quite satisfactory.

We see that the oxygen in the structure does definitely occur as O_2^{2-} ions so confirming Mendeleef's ideas. Also the structure is seen to be related to that of rock salt with the substitution of O_2^{2-} ions for chlorine and the metal ions for sodium. So the electrostatic valency is the same for the metal ions as in strontium oxide and barium oxide. On the other hand lead and manganese peroxides have the SnO_2 structure in which there are no O_2^{2-} ions, the oxygen occurring as O^{2-} .

The electrostatic valency in these structures is greater than in the normal basic oxides. So the classification of peroxides into superoxides and polyoxides is fully justified by the results of structure analysis.

It is, at first sight, surprising that there should be a difference of 0.06 \AA in the value of d_{o-o} in the two structures. It is, however, evident that the oxygen-oxygen bond is not a particularly strong one and so would be very easily subject to a contrapolarising effect. The same argument should apply to the group of carbides CaC_2 , SrC_2 , BaC_2 though probably less marked in this case owing to the greater strength of the $C-C$ linkage. The values of c are given by:

$$CaC_2 \cdot 6.37 \text{ \AA} \quad SrC_2 \cdot 6.68 \text{ \AA} \quad BaC_2 \cdot 7.06 \text{ \AA}.$$

Then using the values $r_{Ca^{2+}} = 1.03 \text{ \AA}$, $r_{Sr^{2+}} = 1.27 \text{ \AA}$, $r_{Ba^{2+}} = 1.45 \text{ \AA}$, we get for the length of the C_2^{2-} ion

$$CaC_2 : 4.31 \text{ \AA} \quad SrC_2 : 4.14 \text{ \AA} \quad BaC_2 : 4.14 \text{ \AA}.$$

The ionic radii which we have used here are probably in error to the extent of $\pm 0.04 \text{ \AA}$ but even making full allowance for this there would

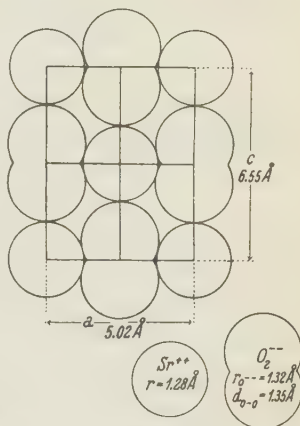


Fig. 2.

still be an effect which must be ascribed to contrapolarisation. It is also reasonable that the effect only becomes appreciable in the calcium compound due as suggested above to the strength of the *C-C* linkage.

The values of d_{o-o} derived here give the oxygen-oxygen single bond but in using them due allowance must be made for contrapolarisation. Combining the values from the two structures we take:

$$\underline{d_{o-o} = 1.31 \pm 0.03 \text{ \AA} .}$$

The value of the oxygen-oxygen single bond has now been found from ozone¹). $d_{o-o} = 1.29$ and also from the persulphate ion²) $O_3SO-OSO_3$ where $d_{o-o} = 1.40-1.45$ but here *S-S* repulsion would undoubtedly lead to the lengthening of the bond.

These values can be compared with the value above and that for the doubly bound oxygen of the O_2 molecule³) which gives $d_{o-o} = 1.21$.

8. Summary.

The structures of barium and strontium peroxides are shown to be of the type calcium carbide. Referred to a tetragonal face-centred lattice the unit cell is given by:

$$\begin{array}{lll} \text{Strontium Peroxide.} & a = 5.02 \text{ \AA} & c = 6.55 \text{ \AA} \\ \text{Barium Peroxide} & a = 5.34 \text{ \AA} & c = 6.77 \text{ \AA} . \end{array}$$

The space-group is $F_{4/mmm}$, the metal atoms being at the lattice points and the centres of the O_2^{2-} ions being on a lattice moved $\frac{1}{2}a$ in the *a* direction.

Considerations of atomic size are used to find the parameter *u* which is found to be:

$$\text{Strontium Peroxide } u = 0.103 \quad \text{Barium Peroxide } u = 0.096 .$$

The sizes of the metal ions in the structures are:

$$Sr^{2+} = 1.28 \text{ \AA} \quad Ba^{2+} = 1.42 \text{ \AA} .$$

The oxygen-oxygen distance in the two structures is:

$$\text{Strontium Peroxide } d_{o-o} = 1.35 \text{ \AA} \quad \text{Barium Peroxide } d_{o-o} = 1.29 \text{ \AA} .$$

These give as the final result for the oxygen-oxygen single bond:

$$\underline{d_{o-o} = 1.31 \pm 0.03 \text{ \AA} .}$$

1) Benedict, W. S., *Physic. Rev.* **43** (1933) 580.

2) Zachariasen and Mooney, *Z. Kristallogr. (A)* **88** (1934) 63; Keen, R. C., *ibid.* **91** (1935) 129. 3) International Critical Tables.

Received 12 September 1935.

The Structure of α -Quartz.

By P'ei-Hsiu Wei in Chicago.

Introduction.

The structure of α -quartz has been studied by various investigators^{1, 2, 3, 4}). It belongs to the space group D_3^4 or D_3^6 according to whether it is left-handed or right-handed. The unit cell contains three silicon-dioxide molecules arranged spirally about the screw axis of symmetry. Its axial units are $a = b = 4.90_3$ Å and $c = 5.39_3$ Å. Its structure involves four unknown parameters designated analytically as u , x , y , and z by Wyckoff.

On account of various difficulties the exact values of the unknown parameters have never been determined. Gibbs attempted to narrow down the uncertainty in the parameter values in his paper of 1926³), but did not indicate its range. As pointed out by Ewald and Hermann⁵), his structure is not unique. It has thus been found impossible to apply his results in the study of various properties of α -quartz.

Considerable interest in the structure of α -quartz has been felt following the discovery by Bozorth and Haworth⁶) of its crystalline perfection. They measured the spectral width of $MoK\alpha$ lines reflected from an etched Curie cut quartz plate and found it to agree very closely with that predicted by Darwin's theory⁷) of reflection from perfect crystals. Their measurements were later confirmed by Parratt⁸). Quartz thus promises to replace calcite as reflector in the double crystal spectrometer in the study of X-ray spectra, and also to give a final test of the Darwin perfect crystal intensity formula, when its exact structure is known.

The present paper is an attempt at a more accurate determination of the said structure. Data were obtained by the usual method of oscillation photographs taken with a Bernal apparatus and indexed according to Bernal's method⁹). A set of absolute intensities including reflections

1) Bragg, W. H., Proc. Roy. Soc. London **89** (1914) 575.

2) McKeehan, L. W., Physic. Rev. **21** (1923) 206, 503—508.

3) Gibbs, R. E., Proc. Roy. Soc. London (A) **107** (1925) 561—570; Bragg, W. H., and Gibbs, R. E., Proc. Roy. Soc. London (A) **109** (1925) 405—427; Gibbs, R. E., Proc. Roy. Soc. London (A) **110** (1926) 443—455.

4) Wyckoff, R. W. G., Amer. J. Sci. **11** (1926) 101—112.

5) Ewald, P. P., and Hermann, C., Strukturbericht, Leipzig, 1934, 201.

6) Bozorth, R. M., and Haworth, F. E., Physic. Rev. **45** (1934) 821.

7) Darwin, C. G., Philos. Mag. (6) **27** (1914) 315.

8) Parratt, L. G., Rev. sci. Instrum. **5** (1934) 395.

9) Bernal, J. D., Proc. Roy. Soc. London (A) **113** (1926) 117.

of type ($h0l$), ($00l$), ($h00$) and ($hk0$) were also measured but were found useless in this analysis on account of the difficulty of reducing them to the structure factors. Every reflection listed in the following tables was recorded on several different exposures of the oscillation photographs. *MoK*-radiation was used. Laue photographs also gave valuable information of great help in the determination of the parameters.

Determination of Parameters.

It was found convenient to determine the silicon positions separately inasmuch as the effect of oxygen is relatively small for reflections with large values of $\sin\theta/\lambda$. By using reflections of this type it was possible to account satisfactorily for the observed intensities with a value of $167.5^\circ \pm 1.5^\circ$ for the silicon parameter.

Table I. Oscillation data at 0° plate position.

$\frac{\sin \theta}{\lambda}$	Index	Observed Intensity	Calculated Intensity $ F $	$\frac{\sin \theta}{\lambda}$	Index	Observed Intensity	Calculated Intensity $ F $
.120	100	vs	10.8	.372	301	vw	4.7
.152	101	vs	22.6		30 $\bar{1}$	vs	31.4
	10 $\bar{1}$	vs	37.8	.405	302	s—	12.2
.220	102	vs	7.0		30 $\bar{2}$	s—	12.5
	10 $\bar{2}$	vs	9.1	.454	303	w	8.9
.302	103	w	2.3		30 $\bar{3}$	vw	4.0
	10 $\bar{3}$	s	14.6	.416	220	s—	17.5
.208	110	s	17.6	.426	221	m—	11.0
.227	111	m	10.4		22 $\bar{1}$	m—	10.4
	11 $\bar{1}$	m	10.4	.455	222	vvw	4.7
.278	112	vs	21.6		22 $\bar{2}$	nil	4.8
	11 $\bar{2}$	—	21.9	.500	223	s—	15.6
.240	200	s	17.3		22 $\bar{3}$	s—	15.6
.257	201	s—	11.5	.433	310	s—	20.9
	20 $\bar{1}$	m	8.4	.443	311	w	5.7
.303	202	m	11.8		31 $\bar{1}$	m	12.3
	20 $\bar{2}$	s+	19.3	.471	312	m	11.6
.366	203	vs	31.2		31 $\bar{2}$	s—	18.9
	20 $\bar{3}$	s	14.8	.514	313	w—	6.9
.317	210	w	3.3		31 $\bar{3}$	m—	8.8
.330	211	s	17.8	.480	400	m	9.9
	21 $\bar{1}$	s	18.3	.489	401	s—	19.9
.367	212	s—	10.9		40 $\bar{1}$	w	6.5
	21 $\bar{2}$	s	21.7	.514	402	vw	2.3
.421	213	s	19.3		40 $\bar{2}$	m—	12.0
	21 $\bar{3}$	m	8.8	.554	403	m	17.8
.360	300	m—	5.8		40 $\bar{3}$	m—	9.9

Table II. Oscillation data at 60° plate position.

$\frac{\sin \theta}{\lambda}$	Index	Observed Intensity	Calculated Intensity F	$\frac{\sin \theta}{\lambda}$	Index	Observed Intensity	Calculated Intensity F
.521	320	m—	11.3	.800	523	vwv	5.7
.529	321	nil	1.5		52 $\bar{3}$	nil	1.2
	32 $\bar{1}$	m	16.6	.785	610	w	8.1
.553	322	m—	8.7	.789	611	vw—	4.4
	32 $\bar{2}$	tr	3.0		61 $\bar{1}$	vw	7.7
.550	410	vw	4.4	.806	612	vvw	3.0
.557	411	m	14.5		61 $\bar{2}$	w	12.0
	41 $\bar{1}$	w—	10.0	.832	613	vvw	6.7
.580	412	w	8.2		61 $\bar{3}$	vvw	7.0
	41 $\bar{2}$	w	8.1	.865	532	vw	6.6
.615	413	vw	4.4		53 $\bar{2}$	vvw	3.3
	41 $\bar{3}$	m—	16.9	.889	533	w	15.1
.600	500	nil	.4		53 $\bar{3}$	vw	5.5
.610	501	nil	1.0	.840	700	w—	9.8
	50 $\bar{1}$	w—	6.4	.844	701	nil	1.7
.628	502	m+	21.7		70 $\bar{1}$	w	8.7
	50 $\bar{2}$	nil	1.4	.860	702	vw	6.8
.661	503	nil	1.5		70 $\bar{2}$	nil	1.0
	50 $\bar{3}$	nil	3.2	.884	703	nil	2.4
.634	420	m—	13.3		70 $\bar{3}$	nil	4.0
.641	421	vw—	6.6	.859	620	vvw	.5
	42 $\bar{1}$	w—	8.2	.865	621	vw	5.3
.661	422	vw	5.2		62 $\bar{1}$	vw	8.9
	42 $\bar{2}$	w	9.5	.880	622	nil	3.9
.670	510	w—	7.7		62 $\bar{2}$	vw+	9.6
.675	511	m—	12.6	.904	623	vw	6.0
	51 $\bar{1}$	w—	8.3		62 $\bar{3}$	vvw	4.0
.694	512	vw—	3.3	.905	710	w—	8.4
	51 $\bar{2}$	w—	8.1	.909	711	vvw	5.3
.725	513	m—	12.0		71 $\bar{1}$	vvw	5.5
	51 $\bar{3}$	w+	10.7	.924	712	nil	2.8
.720	600	—	2.4		71 $\bar{2}$	nil	1.5
.724	601	m—	12.7	.947	713	vw	7.7
	60 $\bar{1}$	tr	2.7		71 $\bar{3}$	vw—	5.7
.743	602	w—	9.3	.920	540	tr	4.6
	60 $\bar{2}$	vw	6.9	.924	541	vvw	6.0
.771	603	vw—	2.4		54 $\bar{1}$	vw	8.8
	60 $\bar{3}$	w+	11.7	.939	542	vw	7.6
.750	520	nil	.8		54 $\bar{2}$	nil	1.2
.755	521	nil	3.6	.950	630	vw—	6.0
	52 $\bar{1}$	m—	12.5	.954	631	vvw	2.6
.773	522	w+	10.5		63 $\bar{1}$	nil	3.3
	52 $\bar{2}$	w—	8.6				

Table II (continuation).

$\frac{\sin \theta}{\lambda}$	Index	Observed Intensity	Calculated Intensity F	$\frac{\sin \theta}{\lambda}$	Index	Observed Intensity	Calculated Intensity F
.968	632	vw—	7.7	1.040	550	vw+	14.3
	63 $\bar{2}$	vw—	7.9	1.044	551	nil	.8
.964	801	w—	9.1		55 $\bar{1}$	nil	.6
	80 $\bar{1}$	nil	1.4	1.057	552	—	2.4
.978	802	nil	2.2		55 $\bar{2}$	—	2.0
	80 $\bar{2}$	nil	1.4	1.050	640	tr	4.7
.980	720	nil	1.5	1.053	641	vvw	9.0
.983	721	vw—	5.3		64 $\bar{1}$	tr	4.9
	72 $\bar{1}$	vw	8.7				
.998	722	vw—	5.5				
	72 $\bar{2}$	nil	4.5				

Table III. Laue data.

$\frac{\sin \theta}{\lambda}$	Index	Observed Intensity	Calculated Intensity F	$\frac{\sin \theta}{\lambda}$	Index	Observed Intensity	Calculated Intensity F
.421	213	s	19.2	.521	320	m	11.3
	123	m—	8.8	.529	321	vvw	1.5
.490	214	s—	15.4		231	s	16.6
	124	w	4.2	.553	322	m	8.7
.560	215	vvw	3.6		232	vvw	3.0
	125	w+	14.2	.640	324	w+	7.7
.640	216	vvw	4.7		234	s—	18.6
	126	m	12.5	.700	325	m+	17.0
.372	301	w	1.7		235	w—	7.1
	031	vs	31.4	.550	410	vvw	4.4
.433	310	s	20.9	.557	411	m+	14.5
.443	311	w+	5.7		141	vw	10.0
	131	s—	12.3	.580	412	vw	8.2
.471	312	m	11.6		142	vw	8.1
	132	s—	18.8	.628	502	s	21.7
.514	313	w—	6.9		052	nil	1.4
	133	w+	8.8				
.489	401	vs	19.9				
	041	m—	6.5				

For reflections with small values of $\sin \theta / \lambda$, the effect of the oxygen atoms on the structure amplitude is large, and even for high order reflections the effect is far from negligible. It was therefore possible to locate the oxygen atoms with fair accuracy.

Approximate parameter values were found from considerations based upon interatomic distances. These values were then changed so

as to continually improve the agreement between observed and calculated intensities of reflection.

The best values were finally found to be:

$$x = 150^\circ \pm 5^\circ \quad y = 100^\circ \pm 5^\circ \quad z = 40^\circ \pm 5^\circ$$

Table II was obtained by turning the photographic plate to 60° from its usual position perpendicular to the incident beam, in order to bring large angle reflections inside the plate.

The atomic f -values used in computing the structure factors were those given by James and Brindley¹). Bragg and West²) have given slightly different empirically determined f -values from other crystals. For quartz the deviations should not be important. (This has been verified by computation.)

Gibbs' result when converted to the usual analytical notation is as follows:

$$u = 165^\circ \quad z = 40^\circ \quad \left. \begin{array}{l} x = 157^\circ \\ y = 103^\circ \end{array} \right\} \text{ or } \left. \begin{array}{l} x = 207^\circ \\ y = 122^\circ \end{array} \right\}$$

Thus the x and y parameters were not uniquely determined by Gibbs. Ewald and Hermann have apparently made a miscalculation in giving the following pair of x and y values for Gibbs' result:

$$\left. \begin{array}{l} x = 72^\circ \\ y = 54^\circ \end{array} \right\} \text{ or } \left. \begin{array}{l} x = 112^\circ \\ y = 94^\circ \end{array} \right\}$$

Discussion of Structure.

The structure is based on the tetrahedral arrangement of four oxygen atoms around a silicon atom. The small distortion of the tetrahedron is within limit of error of observation.

Interatomic distances are: $Si-O = 1.61 \text{ \AA}, 1.62 \text{ \AA}, 1.60 \text{ \AA}, 1.62 \text{ \AA}; O-O = 2.62 \text{ \AA}, 2.64 \text{ \AA}, 2.64 \text{ \AA}, 2.67 \text{ \AA}$. The

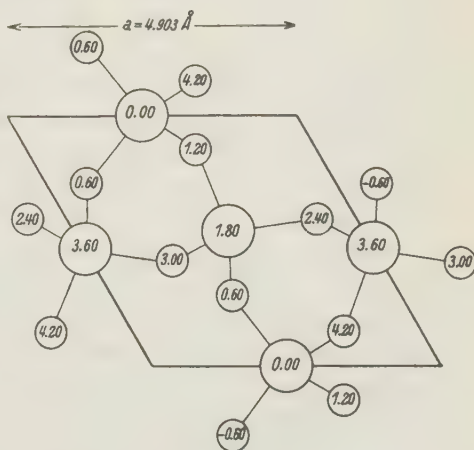


Fig. 1. Projection of structure on basal plane.
Small circles = O-atoms,
Large circles = Si-atoms,
Numbers = height above basal plane.

1) James, R. W., and Brindley, G. W., *Philos. Mag.* **12** (1931) 104.

2) Bragg, W. L., and West, J., *Z. Kristallogr.* **69** (1928) 118.

$Si-O$ distances observed agree well with results obtained from silicates.

The angle between the four bonds of silicon is practically a tetrahedral angle. The angle between the two bonds of oxygen is 144° . If the crystals were purely ionic, one would expect 180° between the bonds. On the other hand, the covalent type of binding would tend to make the bonds of oxygen at right angles to each other¹). The fact that the observed angle is intermediate between the two extremes (180° and 90°) indicates that the binding is intermediate between the ionic and covalent type.

It may be noted that in the above structure the silicon positions are derived from those in α -quartz merely by a rotation of $6^\circ 52'$ about the screw axis of symmetry.

On the Extinction Coefficient of α -Quartz.

The writer has also made a series of absolute intensity measurements in the hope of obtaining some information regarding the extinction coefficient of α -quartz. This was intended to enable him to reduce a separate set of absolute intensity measurements (as indicated in the introduction above) for quantitative structure determination.

The crystal specimens consist of (a) a slab $5 \cdot 15 \cdot 30$ mm.³ cut with its large face parallel to a prism face and (b) six sections of varying thicknesses cut perpendicular to the threefold axis. All specimens were cut from the same quartz crystal, ground with No. 302 emery powder, polished and then etched in 48 per cent hydrofluoric acid solution for three hours. Each plate was examined under microscope after etching and the etch figures were found to have the same shape and orientation throughout each face examined. Optical examination also did not reveal any flaw in the specimens.

The absolute intensities of the 100 reflections were obtained both by reflection from the slab and by transmission through the thin sections. They were measured in the usual way with a Bragg spectrometer and rock salt standard. MoK -radiation was used throughout. The sections were mounted on the spectrometer table and adjusted until the plane of the section as well as the reflecting plane were both parallel to the axis of the spectrometer. Full details of this method of measurement have been described by Bragg and West²).

1) Slater, J. C., *Physic. Rev.* **37** (1931) 484; Pauling, L., *J. Amer. chem. Soc.* **53** (1931) 1367.

2) *Loc. cit.*

If the crystal can be treated as mosaic, then according to Darwin¹⁾ the integrated intensity is,

$$\varrho = Qte^{-\mu t}$$

where
$$Q = \left(\frac{Ne^2}{mc^2} \right)^2 \lambda^3 F^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin 2\theta}$$

and μ is the effective absorption coefficient. The effective absorption coefficient is given by

$$\mu = \mu_0 + gQ$$

where μ_0 is the normal linear absorption coefficient and g is the extinction coefficient. Then we may write,

$$\log (\varrho/t) = \log Q - (\mu_0 + gQ)t$$

i. e. for a given reflection, $\log (\varrho/t)$ is a linear function of t , whose first derivative gives the extinction coefficient g . The normal linear absorption coefficient $\mu_0 = 10.0$ was determined separately. Fig. 2 shows $\log (\varrho/t)$ plotted against t . The markedness of its curvature clearly indicates the importance of primary extinction for α -quartz and affords a strong evidence against treating it as mosaic.

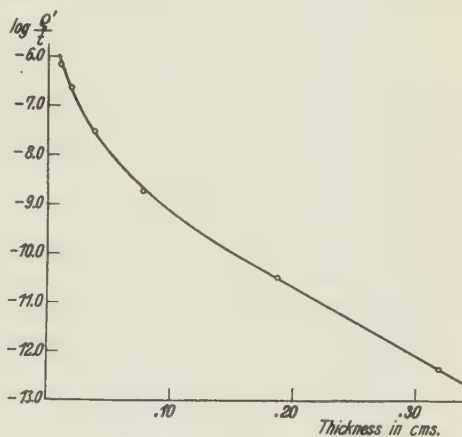


Fig. 2. Extinction Curve.

Darwin's perfect crystal formula was next tried where the integrated intensity is

$$\begin{aligned} \varrho &= 4/3 (Ne^2/mc^2) \lambda^2 F \cot \theta & \theta < 45^\circ \\ &= & \gg & \tan \theta & \theta > 45^\circ \end{aligned}$$

Here the symbols have the same meaning as before. It was found that the observed intensities are proportional to the structure amplitudes (rather than the square) as required by Darwin's theory, but about five times greater than the computed values. While this shows that the quartz crystal used comes closer to the perfect than to the imperfect type, conversion of these observations to structure factors by means of

1) Philos. Mag., (6) 27 (1914) 675.

the perfect crystal formula is impossible. Nor is it possible (as we have seen) to reduce the observations by means of the imperfect crystal formula, since there is no way of correcting for the primary extinction. For the large number of crystals which lie between perfection and imperfection, and whose intensities of reflection are oftentimes so difficult to interpret, the development of a new intensity formula seems very desirable.

Summary.

α -quartz of the space group D_3^4 or D_3^6 has been found to have the following four parameter values:

$$u = 167.5^\circ \pm 1.5^\circ \quad x = 150^\circ \pm 5^\circ \quad y = 100^\circ \pm 5^\circ \quad z = 40^\circ \pm 5^\circ$$

Interatomic distances and angles between $Si-O$ bonds have been computed from this structure and found to be very reasonable.

An extinction curve of great curvature was obtained showing that primary extinction was important in the quartz crystal used. Absolute intensities of type $(hk0)$, $(h0l)$, $(h00)$, $(00l)$ were measured and found proportional to but about five times greater than those computed from perfect crystal formula.

In conclusion the author wishes to express his indebtedness to Professors A. H. Compton and W. H. Zachariasen for suggesting the problem and to Professor W. H. Zachariasen for his generous advice and constant interest in this investigation.

Received 27 August 1935.

Thermolumineszenz und Chemolumineszenz.

Von H. Steinmetz und M. Alt in München.

Einige neue Beobachtungen von Temperaturleuchten machen es notwendig, das Verhältnis von Thermo- und Chemolumineszenz an einigen Beispielen zu erörtern.

Für das Zustandekommen von Thermolumineszenz von Mineralien kann folgendes angenommen werden: Während des Kristallisierens werden Spuren radioaktiver Substanzen von fast allen Mineralien aufgenommen. Durch deren Strahlung werden die Ionen des Wirtkristalles in einen »angeregten« Zustand versetzt, d. h. die entionisierten Kationen lagern sich an Anionen unter Bildung verschieden großer Amikronen an, die je nach ihrer Größe unsichtbar bleiben oder Verfärbungen hervorrufen. Ein System dieser verschiedenen Zentren hat K. Przibram¹⁾ gegeben, der ultramikroskopische Nachweis wurde unter anderen von L. Göbel²⁾ am Fluorit erbracht. Begünstigt, mindestens modifiziert wird diese Anregung durch wahrscheinlich isomorph eingebaute Fremdionen, deren Wirkung den aktivierenden Substanzen der Lenard-Phosphore zu vergleichen ist. Beim Erwärmen auf ca. 170° beginnen wohl die meisten Amikronen sich wieder in den normalen ionisierten Gitterzustand zurück zu verlagern; dabei tritt wenigstens ein Teil der Überschußenergie in Form von Licht in Erscheinung, welcher Vorgang als Thermolumineszenz beobachtet wird. Welche Zeit notwendig ist, um bei den minimalen Konzentrationen der eingeschlossenen radioaktiven Substanzen einen merklich angeregten Zustand hervorzurufen, ist nicht bekannt; doch dürfte es sich dabei um die Größenordnung geologischer Zeiträume handeln.

Die Chemolumineszenz dagegen ist eine Begleiterscheinung chemischer Reaktionen, wobei ein Teil der Reaktionsenergie in Form von Lichtquanten ausgestrahlt wird, grundsätzlich bei jeder chemischen Reaktion möglich. Jedoch tritt sichtbares Licht in sehr verschiedenem Maße auf, so daß jedenfalls nur verhältnismäßig wenige von beträchtlichem Leuchten begleitete Reaktionen bekannt geworden sind, wie z. B. bei den Dimethyldiacridyliumsalzen.³⁾

1) Przibram, K., Ein Schema der Verfärbungserscheinungen bei Steinsalz. S.-B. Akad. Wiss. Wien IIa, 138 (1929) 483.

2) Göbel, L., Radioaktive Umwandlungserscheinungen am Fluorit von Wölsendorf. Ebenda I, 139 (1930) 373.

3) Gleu, K., und Petsch, W., Die Chemolumineszenz der Dimethyldiacridyliumsalze. Z. angew. Ch. 48 (1935) 57.

Wenn nun fabrikatorisch hergestellte Chemikalien und die aus ihnen durch Füllen im Becherglas erhaltenen Niederschläge beim Erwärmen auf 400—450° ebenfalls schwache Leuchterscheinungen zeigen, so ist es kaum angängig, für dieses Leuchten die oben skizzierten Voraussetzungen für wirkliche Thermolumineszenz heranzuziehen. Denn wenn auch mit einer allgemeinen Verbreitung von Spuren radioaktiver Substanzen gerechnet werden kann, so ist die Zeit weniger Stunden sicherlich zu kurz, um eben hergestellte Niederschläge in einen angeregten Zustand zu versetzen. Die andere Annahme, daß angeregte Ionen den Zustand in Lösung ohne Verlust ihrer Anregung überdauern könnten, ist zu unwahrscheinlich, als daß sie mit einiger Berechtigung diskutiert werden könnte. Wie im folgenden nachgewiesen werden wird, handelt es sich in diesen Fällen um Chemolumineszenzen. Derartige Fälle von Temperaturleuchten sind nach einer kurzen Andeutung auch schon von A. Köhler und H. Leitmeier beobachtet worden.¹⁾

Solche Leuchterscheinungen wurden an folgenden Substanzen beobachtet: An Kristallen von NaCl , KCl , BaCl_2 , K_2SO_4 ; an Fällungen von CaCO_3 , BaSO_4 , BaCrO_4 , Ca - und Ba -Phosphaten, Al_2O_3 .

Dazu wurden die Präparate ohne besondere Reinigung verwandt, sondern einfach den Vorratsflaschen entnommen. Auch dürfte die Erscheinung noch viel verbreiteter sein, die genannten Substanzen sind keine erschöpfenden Untersuchungsreihen, sondern mehr Stichproben. Zur Bestimmung und Vergleichung der in Frage kommenden Helligkeiten wurde der früher beschriebene Apparat benutzt.²⁾ Da die auftretenden Helligkeiten nur sehr gering sind, wurde eine stark mit Methylviolett gefärbte Gelatinescheibe in den Strahlengang des Vergleichslichtes eingeschaltet. Bei einer Blendenöffnung von 25 mm Durchmesser und einer Belastung der Monlalampe mit 3,5 Amp. entsprach die auf der Vergleichsplatte erzielte Helligkeit einer Beleuchtung derselben mit einer Hefnerlampe aus einer Entfernung von 11,5 m. In vielen Fällen waren aber nur wesentlich kleinere Blendendurchmesser nötig. Bei den späteren Helligkeitsangaben ist als Maß der Blendendurchmesser angegeben, die Helligkeiten selbst verhalten sich untereinander also wie die Quadrate dieser Zahlen. Die Farbe der auftretenden Lumineszenzen war ein schwaches Graublau, spielte aber keine besondere Rolle, da diese geringen Intensitäten im Bereich des Stäbchen-

1) Köhler, A., und Leitmeier, H., Die natürliche Thermolumineszenz bei Mineralien und Gesteinen. Z. Kristallogr. 87 (1934) 168.

2) Steinmetz, H., Die Messung der Thermolumineszenz. Zbl. Mineral., Geol., Paläont. Abt. A 1934, 209.

sehens liegen, d. h. nur Helligkeits- aber keine Farbwerte unterschieden werden. Das Aufleuchten erfolgt rasch, erreicht in längstens zwei Sekunden den Maximalwert und verklingt nach einigen Sekunden, längstens einer halben Minuten.

Zur Erklärung des Leuchtens wurde zunächst einmal die Annahme gemacht, daß es sich um eine von Spuren organischer Substanz herührende Chemolumineszenz handle, also um eine von Lichtentwicklung begleitete, unter der eigentlichen Glühtemperatur erfolgende Oxydation. War diese Annahme richtig, so mußte sich durch geeignete chemische Vorbehandlung der Präparate im Sinne einer Reinigung von organischen Verunreinigungen eine Abschwächung des Leuchtens erreichen lassen, wie im Gegenteil eine Verstärkung durch Zusätze organischer Verbindungen. Bei Ausschluß von Luftsauerstoff mußte die Erscheinung überhaupt verschwinden. Von diesen Forderungen war die erste und dritte restlos, die zweite wenigstens teilweise zu erfüllen.

Der Beweis, daß überhaupt organische Verbindungen z. T. weit unter Glühtemperatur Leuchterscheinungen zeigen, läßt sich sehr einfach durch Erwärmen von Paraffin auf 170—200° erbringen. In einem absolut verdunkelten Raume verrät sich der Ort eines derartig erhitzten Paraffinbades für ein vollkommen ausgeruhtes Auge ganz unzweideutig durch eine weißlich leuchtende Wolke. Dieser Versuch wurde mit dem immer gleichen Ergebnis mit verschiedenen Personen ausgeführt, die von dem Ort des aufgestellten Paraffinbades keine Kenntnis hatten und ihn eindeutig angeben konnten. *NaCl* und *KCl* können durch mehrmaliges Ausfällen mit konzentrierter Salzsäure so verändert werden, daß keine deutlich nachweisbare Lumineszenz mehr auftritt. Einfaches Umkristallisieren aus filtrierter wäßriger Lösung hat diesen Erfolg nicht, ebenso wenig Ausfällen mit 96%igem Alkohol als Fällungsmittel. Die Bestimmungen bei einer Temperatur der Heizplatte von 420° ergaben:

Kochsalzpräparat roh	Helligkeit	5—6
Aus Wasser umkristallisiert und filtriert	»	5—6
Mit konzentrierter Salzsäure gefällt	»	0—0,5
Atomgewichts- <i>NaCl</i> von Professor Hönigschmid	» ca.	0,5

Bei *KCl* liegen die Verhältnisse ganz analog.

Es scheint sich also um eine in saurer Lösung, weniger aber mit Alkohol ausziehbare Verunreinigung der Alkalihalogenide zu handeln. Da sich unter den geringen im Alkohol vorhandenen Fremdstoffen auch Amine befinden, wurde durch Salzsäure entleuchtetes *NaCl* aus Methylaminchlorid haltigen Lösungen verschiedener Konzentration

auskristallisiert oder das Salz mit etwas Methylaminchlorid verrieben. Doch wurde das Leuchtvermögen dadurch nicht wesentlich erhöht, außer in einem nicht mehr reproduzierbaren Fall mit einem nicht ganz unzersetzten, etwas bräunlich gefärbten Präparate. Anscheinend war da der Effekt durch nicht näher zu definierende Zersetzungsprodukte des Amins bewirkt worden. Kristallisationen von 1 Teil NaCl mit 2 Teilen Carbamid ergaben ein NaCl mit dem Leuchtvermögen »10«. Im übrigen scheint nicht nur der Zusatz allein für die Hervorrufung des Leuchtens von Bedeutung zu sein, sondern auch die Natur des Salzes selbst. Ein bei 80° entwässertes BaCl_2 zeigte die Helligkeit »12«. Fünfmaliges Auflösen und Wiederausfällen mit Salzsäure setzte die Helligkeit auf »6« herunter, die Reinigung geht hier also weniger vollkommen vor sich als beim NaCl . Ein Zusatz einiger Tropfen eines mit Alkohol verdünnten schon ziemlich zersetzten Präparates von Aminoalkohol bewirkte beim BaCl_2 die starke Erhöhung des Leuchtens auf »25«, während beim NaCl derselbe Zusatz völlig wirkungslos war. Es macht den Eindruck, als sei für das Zustandekommen des Leuchtens eine gewisse »katalytische« Wirkung des BaCl_2 anzunehmen.

Bei den oben genannten, durch Fällungen erhaltenen Niederschlägen von Carbonaten, Sulfaten, Phosphaten usw. waren Zusätze von Zucker, Carbamid, Aminen, Bier (Dextrin) gänzlich wirkungslos.

Als unbedingt wirksam in jedem Falle erwies sich nur ein Zusatz von Benzoylperoxyd. Doch ist diese Substanz insofern nicht beweisend, als sie den zur Lumineszenz nötigen Sauerstoff schon in sich selbst enthält und schon für sich allein unter Glühtemperatur sich unter Leuchterscheinung zersetzt. Modellmäßig aber läßt sich damit eine falsche Thermolumineszenz stets herstellen. Bei natürlich vorkommenden Materialien mit Chemolumineszenz wäre im übrigen ein gewisser Gehalt von Peroxyden nicht von der Hand zu weisen.

Die Prüfung unter Luftabschluß wurde auf folgende Weise ausgeführt: Je zwei einseitig geschlossene Glasröhrchen von ca. 20 cm Länge wurden mit der gleichen Substanz beschickt. Das eine davon wurde ohne weiteres am anderen Ende zugeschmolzen, das andere vor dem Verschließen auf Kathodenvakuum luftleer gemacht. Im vollkommen dunklen Raume wurden dann die beiden substanzfreien Röhrchenenden gleichzeitig auf schwache Rotglut erhitzt, dann nach dem Abdrehen der Gasflamme auf Grauglut abkühlen gelassen und umgekippt, so daß die Substanzen in das heiße Ende der Röhrchen herabfielen. Es ist dann durch den unmittelbaren Vergleich sehr leicht festzustellen, daß die Substanzen in den evakuierten Röhrchen keine Lumi-

neszenz mehr zeigen, die an den luftgefüllten Röhren zu beobachten ist. Der Versuch verläuft im gleichen Sinne, wenn die Röhren, statt evakuiert zu werden, mit Stickstoff aus einer Bombe gefüllt werden. Luftsauerstoff in einer gewissen Konzentration ist also für das Zustandekommen des Leuchtens wesentlich und notwendig. Auch die Gegenprobe erweist die Notwendigkeit der Anwesenheit von Sauerstoff: Sprengt man das Vakuumröhrchen mit der noch heißen Substanz rasch auf, so tritt mit dem Einströmen des Sauerstoffs ein deutliches Aufleuchten der Substanz auf. Dieses Verfahren kann auch zum Nachweis von Thermolumineszenz neben Chemolumineszenz verwandt werden: man erwärmt das evakuierte Röhrchen so lange, bis eine etwa vorhandene Thermolumineszenz vollständig abgeklungen ist und sprengt dann erst auf. Ein nunmehr erfolgreiches Aufleuchten zeigt Chemolumineszenz an.

Nach der früher beschriebenen, hier angewandten Methode werden die zu prüfenden Substanzen gepulvert auf Deckgläschen aufgeklebt. Um die Silberplatte des Heiztisches gegen die Einwirkung von Chloriden usw. zu schützen, wurden bei diesen Lumineszenzprüfungen die Präparate mit der Glasseite nach unten, nicht wie früher nach oben aufgelegt. Die chemolumineszierenden Substanzen beginnen dann mit dem Leuchten außen am Rande, da die kleine über dem Heiztisch sich ausbildende Antizyklone den Luftsauerstoff von außen her ansaugt. Die echte Thermolumineszenz pflegt von der Mitte aus nach dem Rande fortzuschreiten, weil die Mitte stets etwas heißer als der Rand ist. Dieses Verhalten kann als diagnostisches Kennzeichen zur Unterscheidung der beiden Arten des Leuchtvorganges benutzt werden.

Die Untersuchung der Lumineszenzen künstlicher Substanzen war notwendig, um einige Erscheinungen an natürlichen Materialien richtig beurteilen zu können. Es handelt sich dabei um folgende: Kalktuffsteine, ein Vorkommen von Pfahlschiefern des Bayrischen Waldes, Cölestin und Aragonit von Girsenti.

Von Herrn Dr. Wallner † war uns eine Anzahl oberbayrischer Tuffproben zur Lumineszenzbestimmung übergeben worden. Diese Tuffe sind aus sehr kleinen Calcitkriställchen zusammengesetzt, an deren Bildung nach Wallner die biologische Tätigkeit verschiedener Algen stark beteiligt ist. Das Alter dieser Tuffe ist teilweise absolut rezent, teils subrezent, d. h. sie stammen aus der dem Abschmelzen des Würmeises unmittelbar nachfolgenden Zeit. Es liegen also bei einem Teile dieser Vorkommen Zeiträume vor, die zur Ausbildung eines angeregten Zustandes hinreichen dürften. Neben CaCO_3 enthalten die

Tuffe Eisenhydroxyd und humusartige Stoffe. Sie sind daher im allgemeinen bräunlich gefärbt, doch finden sich in ihnen auch Knauern neugebildeten Kalkes, die nahezu weiß sind.

Helligkeit von Ookardiumkalk, subrezent	21
» » » rezent	27
» » Kratoneuronkalk, rezent	17
» » Lyngbiaceenkalk, rezent	18
» » Alm, mit Eisenoocker, subrezent	3—4
» » » ziemlich rein, subrezent	3—4
» » Kalksinterknollen, subrezent	20
» » » rezent	13

Die Helligkeiten sind also verhältnismäßig hoch, das Maximum entwickelt sich meist in der 3. Sekunde, die Dauer des Leuchtens beträgt höchstens 2 bis 3 Minuten, bei den Almen kaum eine halbe Minute. Die Farbe des Lumineszenzlichtes war bei all diesen Proben schwach bläulich, im Gegensatz zu allen bisher geprüften Calciten, die insgesamt ein gelbliches Leuchten zeigten. Sehr gut ist das Fortschreiten des Leuchtens von außen nach innen zu beobachten. Im Vakuumversuch ist kein Leuchten mehr zu erkennen. Es kann sich also nur um eine durch die Anwesenheit organischer Substanzen bedingte Oxydationslumineszenz handeln, bei der auch das Alter der Proben keine Rolle spielt. In Übereinstimmung mit der früheren Erfahrung, daß nur stark thermolumineszente Mineralien sich von Kathodenstrahlen stark anregen lassen, war bei diesen Präparaten die Kathodenlumineszenz sehr schwach.

Ganz ähnlich verhielt sich ein ca. 12 cm langer Tropfstein aus der Adelsberger Grotte. Ein Stück davon wurde in grobe Körner zerbrochen, diese zur Entfernung der Oberflächenschicht einige Minuten in verdünnte Salpetersäure gelegt und nach dem Spülen und Trocknen gepulvert. Je eine Probe von diesem Pulver im evakuierten und einem luftgefüllten Röhrchen erhitzt, zeigte im luftgefüllten ein recht deutliches im Vakuumrohr ein kaum wahrnehmbares Leuchten, es liegt also im wesentlichen Chemolumineszenz vor. Wenn nun auch die Vorgeschichte dieses Tropfsteines seit seiner Entnahme aus der Höhle nicht bekannt ist, so ist doch eine durchdringende nachträgliche Infektion mit organischer Substanz wenig wahrscheinlich, sondern es werden wahrscheinlich die den Tropfstein erzeugenden Sickerwässer die für die Chemolumineszenz notwendigen Spuren organischer Substanz mitgebracht haben.

Bei einer noch nicht abgeschlossenen Untersuchung der Thermolumineszenz des Quarzes wurden zahlreiche Proben von Pfahlquarz aus dem Bayrischen Walde als ziemlich schwach mit Helligkeiten von 3 bis 5 befunden. Dabei wurden auch Proben des Nebengesteins, der

sogenannten Pfahlschiefer von Altrandsberg geprüft. Eine Probe, die schon sehr verwittert war, gelbbraune Farbe hatte und sich wie eine weiche Substanz leicht pulvern ließ, hatte die auffallend hohe Leuchtintensität »27«; eine andere Probe, die noch aus dichtem, hartem, hornsteinähnlichem Gestein bestand, hatte etwa »20«. Die Pfahlschiefer sind mylonitische Gesteine, die bei tektonischen Vorgängen an der Pfahlspalte entstanden sind und sich teils unmittelbar an der Quarzmasse oder in ihrer Nähe befinden. Soweit sie unzersetzt sind, haben sie eine im Mittel granitische Zusammensetzung, könnten also die Leuchtintensität eines Granitpulvers erreichen. Zumal bei der ersten Probe, in der schon alle Feldspäte verschwunden waren, war eine derartig hohe Thermolumineszenz sehr unwahrscheinlich. Die Vakuumprobe zeigte in der Tat, daß mehr als ca. $\frac{3}{4}$ der Lumineszenz auf Kosten einer vom Sauerstoff abhängigen Chemolumineszenz zu setzen waren, im zweiten Falle mochte es immerhin noch $\frac{1}{5}$ gewesen sein.

Sicherlich stammen die fraglichen Vorkommen aus einer oberflächennahen Region, die von Moorwässern mit Humusstoffen oder Bakterien so stark infiltriert war, daß sich eine wesentliche Chemolumineszenz ausbilden konnte. In analoger Weise zeigten auch Quarzproben vom Silberberge bei Bodenmais beträchtliche Unterschiede im Leuchtvermögen, je nachdem es poröse, der Oberflächeneinwirkung ausgesetzte Stücke waren, oder aus dem frischen, dichten Gestein stammten. Die ersteren hatten deutliche Chemolumineszenz neben der charakteristischen schwachen Thermolumineszenz. Diese Fälle, die denen der Algenkalke eigentlich durchaus analog sind, zeigen, wie vorsichtig man bei der Probeentnahme von Gesteinen für Lumineszenzuntersuchungen verfahren muß, um nicht schweren Täuschungen zu unterliegen. Man vermeidet am besten grundsätzlich jedes oberflächennahe Material, zumal wenn es mit Flechten bewachsen war, und verwendet nur aus dem frischen Gesteinsinnern geschlagene Stücke.

Ein weiteres hierher gehöriges Beispiel knüpft sich an die Thermolumineszenz von Cölestin. Vollkommen klare Kristalle dieses Materials zeigen eine mäßige Thermolumineszenz mit einem Maximum von 17 nach der hier angewandten Skala und ziemlich flach verlaufender Lichtkurve. Bei einigen Vorkommnissen wurde nun vor dem normalen Maximum eine wesentlich höhere, sehr kurz andauernde maximale Helligkeit in der Lichtkurve beobachtet. Als Ursache dieser Erscheinung stellte sich ein spurenhafter Gehalt an Schwefel heraus, bei dessen Oxydation das anomale Leuchten stattfindet. Der S-Gehalt stammt natürlich aus dem Zusammenvorkommen des Cölestins mit freiem Schwefel, war

aber so gering, daß er zuerst der Beobachtung entgangen war. Er verrät sich aber außer durch die Lichterscheinung durch eine Schwärzung des silbernen Erhitzungstisches unzweifelhaft. Die Leuchterscheinung ist ein sehr empfindliches Reagens auf seine Gegenwart. Der gleiche Tatbestand wurde auch bei Gips und Aragonit der sizilianischen Lagerstätte gefunden.

Daß auch Sulfide bei den Prüfungsbedingungen auf Thermolumineszenz unter Leuchterscheinung verbrennen, ist selbstverständlich. Auch darauf ist zumal bei der Untersuchung von Gesteinen zu achten, damit nicht etwa durch einen dem Auge nicht erkennbaren Gehalt von feinst verteiltem Pyrit oder Bleiglanz eine abnorm hohe Thermolumineszenz vorgetäuscht wird.

Aus äußeren Gründen mußte wenigstens zunächst von einer systematischen Untersuchung der beim Erhitzen Chemolumineszenz zeigenden organischen Substanzen abgesehen werden. Die Erscheinung eines schwachen Leuchtens bei Oxydationsvorgängen unter Glühtemperatur dürfte aber ein so verbreiteter Vorgang sein, daß bei jeder Bestimmung der Intensität von Thermolumineszenz ein gewisser Anteil auf Kosten der Chemolumineszenz zu setzen ist, der bei schwachen Graden der Thermolumineszenz wohl zu berücksichtigen ist. Das zeigen Versuche mit Quarz in Kristall- und Glasform, sowie auch künstlichen Gläsern.¹⁾ Schließt man solche Pulver ohne besondere Vorbehandlung in das Vakuumröhrchen ein, erhitzt dann so lange, bis eine eventuelle Thermolumineszenz vollständig verschwunden ist und läßt in das noch heiße Präparat Luft einströmen, so findet jedesmal ein kurzes Aufleuchten statt. Dabei kommen offenbar die Spuren organischer Substanzen zur Verbrennung, die in Form von Staub aus der Luft, durch die Berührung mit den Fingern usw. bei der Herstellung der Präparate in diese gelangt sind. Um diese Erscheinung auszuschließen, muß man ganz »infektionsfrei« arbeiten. Zu diesem Zwecke wurde das Quarzpulver in das für die Vakuumprüfung bestimmte Röhrchen gebracht, dann mit ca. 2 ccm rauchender Salpetersäure versetzt und diese durch vorsichtiges Erwärmen mit einer langsamen Temperatursteigerung bis 120° abgeraucht. Die Substanz kam dabei also mit der Außenwelt überhaupt nicht mehr in Berührung, und nur so vorbereitete Proben zeigten beim Einströmen von Luft das Oxydationsleuchten nicht mehr. Es sind also der all-

1) Thermolumineszenz ist an Gläsern schon beobachtet worden. Doch handelt es sich um eine Anregung mit Ultraviolett von Boratgläsern von Zink und anderen Metallen. Siehe Nyswander, R. E., and Byron E. Cohn, *Journal of the Optical Society of America* 20 (1930) 130.

gegenwärtige Staub, die Spuren von Fett, bei den natürlichen Vorkommen humose Substanzen, vielleicht auch Oxydasen, die das Leuchten verursachen. Für die Vorbereitung für eine Lumineszenzmessung können natürlich nicht alle Substanzen vorher mit rauchender Salpetersäure abgeraucht werden. Auf der anderen Seite ist aber auch ein vollkommen infektionsfreies Pulvern der Substanzen ohne besondere Mühlen, welche die Außenluft ausschließen, nicht möglich. Man wird daher stets mit einer kleinen Erhöhung der eigentlichen Thermolumineszenz durch Chemolumineszenz zu rechnen haben, die aber mit Ausnahme der ganz schwachen Grade zu gering ist, um den Abklingungstyp einer thermolumineszenten Substanz wesentlich zu verfälschen.

Zur Probeentnahme sind alle, längere Zeit mit der Außenwelt in Berührung gewesenen Oberflächen zu vermeiden und nur frisch aus dem Stück geschlagene Splitter zu verwenden, zumal bei Mineralien, die nicht mit rauchender Salpetersäure gewaschen werden können. Unter keinen Umständen dürfen sie mit dem Finger berührt werden, sollen auch nach Möglichkeit nicht mit Papier- oder Holzunterlagen in Berührung kommen. Bei Einhaltung dieser Vorsichtsmaßregeln wird man nicht mit höheren Chemolumineszenzen als »3« der hier benutzten Skala zu rechnen haben und kann diesen Wert als allgemeine Korrektur von den beobachteten Maximalwerten der Thermolumineszenz abziehen. Sind diese an sich hoch, so ist die Wirkung der Chemolumineszenz zu vernachlässigen, da der Chemolumineszenz-Helligkeitszuwachs in die Fehlergrenze der beobachteten hohen Helligkeitswerte eingeht.

Eingegangen den 16. September 1935.

Über Beziehungen zwischen Kristallfehlern und Wachstumseinstellung eines Kristalls.

Von E. Herlinger, Daniel Sieff Research Institute, Rehovoth, Palestine.

Ein Gitterfehler induziert während des Kristallwachstums in seiner Umgebung weitere Gitterfehler. Die Verteilung und die Veränderung der Häufigkeit dieser sekundär entstehenden Fehler während des Wachstumsprozesses wird untersucht. Es ergibt sich, daß Tracht- und Habitusänderungen durch sie verursacht werden können. Ebenso ist ihrer Existenz die Wachstumseinstellung von einzelnen Flächen wie des ganzen Kristalls zuzuschreiben. — Der reale Kristall besitzt ein Maximum an Fehlern sowie ein Minimum an Ordnung.

Das Vorhandensein von Gitterfehlern im realen Kristall kann im allgemeinen als gesichert angesehen werden. Betrachten wir einen anfänglich idealen Kristall während eines fiktiven Wachstumsprozesses und beobachten wir dabei das Verhalten seiner im Laufe der Zeit sich bildenden Fehler, sowie die Erscheinungen, die mit dem Vorhandensein solcher Störungen im Gitterbau verknüpft sind.

Für die vorliegenden Überlegungen ist es dabei gleichgültig, ob es sich um einen Ionen- oder um einen anderen Kristall handelt. In allen Fällen werden von vielen Nachbarn eines bestimmten Gitterpunktes nicht zu vernachlässigende Beiträge zu dem Gitterfeld geliefert, das diesen Baustein an den Kristall bindet. Es ist ferner bekannt, daß in allen Gittern die einzelnen Nachbarn, selbst die nächsten, nur einen so kleinen Beitrag zum Gitterfeld liefern, daß er nicht ausreicht, einen bestimmten Baustein an seine Gitterlage festzulegen. Hierfür sind jeweils zahlreiche Nachbarn nötig. Infolgedessen darf ein Nachbarbaustein fehlen oder erhebliche Orientierungsabweichungen oder sonstige Fehler haben, die sich in der Gitterenergie bemerkbar machen. Mit den Veränderungen der Gitterbindung eines bestimmten Bausteines ändert sich die Wahrscheinlichkeit dafür, daß er seine theoretische Ruhelage im Zeitmittel einnimmt. Es wird mit zunehmender Feldschwächung durch Gitterfehler auch in seiner Nachbarschaft in zunehmendem Maße die Bildung von Orientierungs- und anderen Fehlern begünstigt. Mit dem Vorhandensein eines Gitterfehlers wächst also auch die Wahrscheinlichkeit weiterer Fehler in seiner Nachbarschaft und mit zunehmender Fehlerzahl sinkt wiederum die Bindeenergie eines Bausteines in der Nachbarschaft des Fehlers.

Betrachten wir zunächst einen extrem kleinen Kristall, so werden wir bis zu einer bestimmten Minimalgröße annehmen müssen, daß seine sämtlichen Bausteine einen wesentlichen Beitrag zum Gitterfeld eines

bestimmten Bausteines liefern. Daher wird durch einen Nachbarn, der »ein Gitterfehler« ist, die Bindungsenergie relativ stark herabgesetzt, verglichen mit seinem Beitrag im unendlich großen Gitter. Wir müssen infolgedessen schließen, daß durch das Vorhandensein eines solchen Fehlers der sehr kleine Kristall wahrscheinlich schon instabil ist. Der extrem kleine Kristall verträgt nur minimale Gitterfehler — er ist weitgehend »ideal« aufgebaut.

Erst bei einer bestimmten Minimalgröße, von der ab das Gitter als praktisch unendlich groß anzusehen ist, sind Gitterfehler in einem merklichen Umfang wahrscheinlich. Verfolgen wir einen bestimmten Gitterfehler von dem Zeitpunkte ab, wo er an einer Gitteroberfläche entsteht, bis zu einer Zeit, wo er durch weiteres Kristallwachstum tief ins Kristallinnere eingebaut ist. Die Gitterenergien müssen in den beiden Zeitpunkten merklich verschieden sein, da auf einem Punkt der Oberfläche lediglich ein Halbkristallfeld wirkt, im Inneren dagegen das Feld des ganzen Gitters. Zahlenmäßig läßt sich dies bei Ionenkristallen verfolgen. Die Änderungen der Ablösungsarbeiten vom Gitter von einem Eckpunkt zu einem Punkt der Oberfläche bis zu einem Punkt im Innern sind von W. Kossel und J. Stranski berechnet worden (Tab. I, Fig. 4).

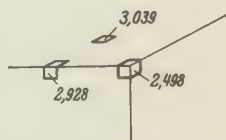


Fig. 4. Ablösungsarbeit vom Steinsalzgitter. (Die Würfel entsprechen einem Ionenpaar.)

Tabelle I. Ablösungsarbeiten vom Gitter.

(Nach Stranski, I., Z. physik. Chem. 136 (1928) 263; siehe auch Kossel, W., Leipziger Vorträge 1928 bei S. Hirzel, Leipzig.)

Am Steinsalzkristall betragen die Ablösungsarbeiten eines Ionenpaares

von der Gitterecke	$2,498 \cdot \delta/e^2$
» » Gitterkante	2,928
» » Gitteroberfläche	3,039
aus dem Gitterinneren	3,400

δ = Kantenlänge, e = Ionenladung.

Diese deutlichen Energieunterschiede müssen sich beim Einwachsen eines Fehlers in der Weise bemerkbar machen, daß Fehlerorientierungen mit zunehmendem Einwandern in das Innere verringert werden. Kleine Gitterfehler dieser Art werden weitgehend ausheilen, größere Fehler werden entsprechend der Feldzunahme reduziert. Ein Teil der Fehler wird indessen auch noch im unendlich großen Gitter erhalten bleiben. Da wir bereits festgestellt haben, daß durch einen bestimmten Gitterfehler auch die Nachbarschaft zur Fehlerbildung veranlaßt wird, ist es von

Interesse, das »Fehlerfeld« in der Umgebung eines bestimmten größeren Gitterfehlers beim Einwachsen zu verfolgen.

Unter »Fehlerfeld« sei hierbei das räumliche Gebiet verstanden, das einen bestimmten Gitterfehler umgibt und in dem durch diesen Fehler weitere Fehler von einer bestimmten Mindestgröße in der Nachbarschaft veranlaßt werden. Wir wollen im weiteren diesen Fehler als »primäre Gitterstörung« bezeichnen und dementsprechend die durch ihn veranlaßten als »sekundäre«.

Solange der primäre Gitterfehler sich an der Kristalloberfläche befindet, möge (Fig. 2) das Fehlerfeld ein bestimmtes Volumen v_0 haben. Das entsprechende Volumen für das Fehlerfeld des gleichen Punktes im Kristallinneren ist v_g . Nach dem bereits Gesagten muß entsprechend der Feldzunahme beim Einwachsen die Differenz $v_0 - v_g$ zunehmen. Die Größe und die Zahl der sekundären Fehler sollte im gleichen Umfange abnehmen.

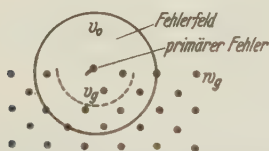


Fig. 2. Fehlerfeld an der Gitterfläche.

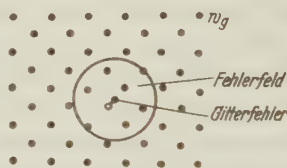


Fig. 3. Fehlerfeld im Gitterinneren.

Dieser Effekt wird aber durch einen anderen überdeckt. Die Fig. 2 und 3 machen dies verständlich. Im Fehlerfeld v_0 befindet sich eine erheblich geringere Zahl von Gitternachbarn als die in v_g , da ja über der Oberflächenebene keine weiteren Gitternachbarn sein können. Infolgedessen induziert der primäre Fehler zunächst eine beträchtlich geringere Anzahl sekundärer Fehler als später. Während des Einwachsprozesses von der Oberfläche w_g bis zu einer bestimmt kritischen Tiefe veranlaßt er in einem steigenden Umfang sekundäre Fehler, und erst nach dem Überschreiten der kritischen Tiefe macht sich die Verringerung des Volumens des Fehlerfeldes in einer Abnahme sekundärer Fehler geltend (Fig. 4).

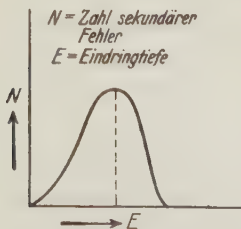


Fig. 4.

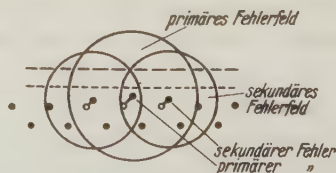


Fig. 5.

Genau so wie der primäre Fehler durch sein Fehlerfeld charakterisiert werden kann, muß mit dem sekundären Fehler ebenfalls ein Fehlerfeld verbunden sein. Die Summe beider Fehlerfelder ist schließlich bestimmend für die Ausbildung von weiteren tertiären Fehlern bei der Überlagerung einer Oberfläche mit Gitterpunkten (Fig. 5). Verfolgen wir deshalb das Einwachsen eines primären Fehlers noch genauer.

Wenn der primäre Fehler sich in der Oberflächenebene befindet, dann veranlaßt er lediglich weitere, sekundäre Fehler innerhalb des Gebietes v_0 . Dies gilt auch für das Gebiet von v_0 , das erst bei der Übersichtung der Oberfläche mit einer weiteren Netzebene besetzt wird. Die Fehler dieser Netzebene müssen sowohl zahlreicher als auch größer sein als die Fehler der alten Oberfläche, da sie induziert sind sowohl vom primären Fehler als auch von vorhandenen sekundären. Infolge der sekundären Fehler in der ursprünglichen Oberfläche nimmt auch das Flächegebiet in der überschichtenden Netzebene zu, in dem solche Fehler wahrscheinlich sind (Fig. 6). Man muß schließen, daß diese tertiären Fehler bei einer weiteren Übersichtung mit einer neuen Netzebene zusammen mit den primären und den sekundären Fehlern sowohl der

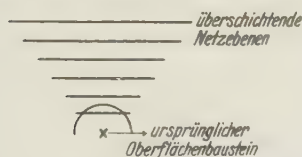


Fig. 6.

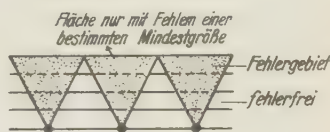


Fig. 7.

Fig. 6. Querschnitt durch das von einem primären Fehler induzierte Gebiet sekundärer Fehler.

Fig. 7. Wachstumseinstellung des Gitters.

Zahl als auch der Größe nach erheblich mehr Fehler in der zweiten neuen aufwachsenden Ebene verursachen als in der ersten Schicht vorhanden gewesen sind. In einem entsprechenden Umfang wird die Bindungsenergie mit dem Übersichten der ursprünglichen Oberfläche mit steigen der Zahl neuer Netzebenen geschwächt. Nachdem mehrere Netzebenen aufgelagert sind, wird zwar der primäre Fehler wirkungslos geworden sein, aber inzwischen sind bereits soviel sekundäre, tertiäre usw. Fehler vorhanden, daß schließlich die Bindungsenergie im Gebiet der Oberflächenbausteine das Minimum unterschritten hat, das nötig ist, um ein weiteres Übersichten der Oberfläche möglich zu machen. Weitere Netzebenen dieser Fehler-

schicht sind infolgedessen unwahrscheinlich. Der Kristall stellt sein Wachstum ein (Fig. 7).

Diese Einstellung des Kristallwachstums ist zunächst örtlich in den Gebieten über primären Fehlern und schließlich allgemein über der gesamten Kristalloberfläche. Vorher tritt eine zunehmende Verringerung der Flächenwachstumsgeschwindigkeit senkrecht zur Fläche (Normalenwachstumsgeschwindigkeit) ein, die ebenfalls bewirkt wird durch das allmähliche Absinken der mittleren Bindungsenergie der Oberflächenbausteine.

Es folgt also aus der Fehlerzunahme mit dem Einwachsen primärer Fehler eine allmähliche Bremsung des Flächenwachstums. Im weiteren Verfolg vermag die gesamte Fläche und schließlich der gesamte Kristall das Wachstum einzustellen.

Bremsung und örtliche Einstellung des Flächenwachstums muß nach den von Becke, Johnsen, Niggli, Tertsch u. a. entwickelten Anschauungen (über das Zustandekommen der Kristalltracht) in vielen Fällen zu einer Habitus- und Trachtänderung des Kristalls während seines Wachstums führen. Diese Erscheinung wird bekanntlich oft beobachtet. Sie läßt sich des öfteren dadurch erklären, daß infolge der verschiedenen Fehlerkonzentration pro Einheitsfläche¹⁾ das Wachstum verschiedener Kristallflächen nicht gleich schnell erfolgt.

Nach diesen Überlegungen ergibt sich auch, daß die totale Wachstumseinstellung eines Kristalls eine Folge zu großer Fehlerkonzentrationen seiner Oberfläche ist. An sich könnte der Kristall noch weiter wachsen. Das ihn umgebende Medium hätte noch genügend Nahrung hierfür. Der fehlerhafte Bau der Gitteroberfläche verhindert dies jedoch. In einem solchen Fall ist es erheblich wahrscheinlicher, daß in der nächsten Nachbarschaft des Kristalls ein neues Gitter entsteht. Die Zeit, die vergeht bis zu einem neuen Materialansatz am fehlerhaften Kristall, ist viel größer als die Zeit für die Bildung eines neuen Gitters. Daher kann man beobachten, daß in einem abgeschlossenen Medium mehrere Generationen von Kristallisationen einander folgen. Nach einer bestimmten Zeit ungestörten Wachstums bilden sich bei den meisten gleichzeitig wachsenden Kristallen soviel Fehler aus, daß sie langsam das Wachstum einstellen. (Des öfteren nach einem vorangegangenen Tracht- und Habituswechsel.) Im Mittel ist die Größe dieser Kristalle ungefähr gleich. Nach bzw. während Beendigung des Wachstums beginnt eine neue Generation der Kristalle zu entstehen, die in der Größe ebenfalls unter sich weitgehend übereinstimmt.

1) Die Einheitsfläche ist gegeben durch die Einheitsmasche auf (100).

Daneben sind einige wenige Kristalle der älteren Generation weiter gewachsen und haben infolgedessen eine von den Kristallen der ersten Generation abweichende Größe erreicht.

Damit wäre die häufige Beobachtung mehrerer Generationen von Kristallen in Medien, die praktisch frei von Konzentrationsschwankungen sind, zurückgeführt auf die Beendigung des Wachstums der Kristalle infolge zu großer Fehlerhaftigkeit ihrer Oberflächen. Diese Beendigung des Kristallwachstums tritt ein lange bevor das Medium an kristallisierbarer Substanz erschöpft ist, wie nochmals hervorgehoben sei.

Die gleiche Ursache bewirkt die überwiegende Einheitlichkeit der Kristallgröße einer Generation. Die Fehlerhäufigkeit ist unter den äußeren Bedingungen, wie sie im gleichen Medium zur gleichen Zeit vorliegen, für alle Kristalle einer Generation weitgehend die gleiche. Lediglich für einige wenige Fälle läßt die statistische Verteilung der Fehler günstigere oder schlechtere Wachstumsverhältnisse voraussehen. Diese Kristalle werden infolgedessen früher oder später als die Mehrheit ihrer Generation zu wachsen aufhören.

Nach den vorliegenden Überlegungen sind Tracht- und Habitusänderungen gleichfalls Folgen der Fehlerhaftigkeit der Kristalloberflächen wegen der durch sie bedingten Änderungen der Wachstumsgeschwindigkeiten der verschiedenen kristallographischen Flächen. Maßgebend für das Nachlassen der Geschwindigkeiten des normalen Wachstums ist dabei die Fehlerkonzentration pro Einheitsfläche. Diese wiederum geht parallel mit der Besetzungsdichte der Netzebene. Infolgedessen muß der Bremsungsprozeß für die verschiedenen Kristallflächen verschieden schnell sein. Man muß auch mit der Möglichkeit rechnen, daß verschiedene Bausteinarten verschieden große Fehler zeigen und infolgedessen ist vorauszusehen, daß einzelne charakteristische Veränderungen der Tracht und des Habitus auf die Fehlerverteilung bestimmter Bausteine zu schieben sind.

Die maßgebende Rolle der Fehlerkonzentration verschiedener Bausteinarten bei der Beendigung des Wachstums läßt sich des weiteren noch an einer anderen oft beobachteten Erscheinung verfolgen. Es ist bekannt, daß die verschiedenen Mineralien eines Fundortes verschieden groß sind. Die mittlere Größe z. B. der Bleiglanzkristalle eines Fundortes ist merklich verschieden von der der Zinkblenden. Bei den Bleiglanzkristallen unter sich ist die Abweichung der meisten Kristalle vom Mittelwert nur gering, und ebenso bei den Zinkblenden. Die Abweichung der Mittelwerte bei Bleiglanz und Zinkblende ist nicht allein vom Chemismus bestimmt. Offenbar muß deren verschiedene Fehlerkonzentration an der Gitteroberfläche

wesentlich mitbedingt sein durch die Kristallstruktur selbst. Hängt doch die elektrostatische Gitterenergie heteropolarer Kristalle merklich vom Madelungschen Faktor α ab. (Gitterenergie = $-w = k\alpha \cdot e^2/r$.) In diesem Madelungschen Faktor ist die Verteilung der Nachbarn im Fehlerfeld eines Fehlers enthalten. Mit zunehmender Größe von α sinkt die Wahrscheinlichkeit eines sekundären Fehlers in der Nachbarschaft eines primären. Die Zunahme von α besagt nichts anderes als daß die Zahl der Nachbarn gestiegen ist, die einen bestimmten Punkt an seine Ruhelage im Gitter bindet. Infolgedessen muß mit steigendem α der fehlerbildende Einfluß eines Nachbarn abnehmen. In der nachfolgenden Tab. II sind die Koeffizienten α für mehrere Gittertypen zusammengestellt.

Tabelle II. Madelungsche Konstante.

Kürzester Gitterabstand r_0 , α Kantenlänge		
$\alpha =$	Verbindung	α
$\frac{2}{\sqrt{3}} r_0$	Cäsiumchlorid	1,7627
$2 r_0$	Natriumchlorid	1,7476
$\frac{4}{\sqrt{3}} r_0$	Zinkblende	1,6381
$\sqrt{\frac{8}{3}} r_0$	Wurtzit	1,639
$\frac{4}{\sqrt{3}} r_0$	Fluorit	5,0387
$\frac{4}{\sqrt{3}} r_0$	Cuprit	4,1155
	Rutil	4,82
	Anatas	4,80

Danach muß man erwarten, daß am gleichen Fundort Mineralien vom Fluorittyp weniger fehlerempfindlich sind als solche vom Rutiltyp und solche vom Rutiltyp wiederum weniger als Gitter vom Steinsalz und Zinkblendetyp. Die Größe der Fluoritkristalle ist demnach im Mittel merklich größer als die der Rutil usw. Am kleinsten sollten im Mittel die Kristalle vom Zinkblendetyp unter sonst übereinstimmenden Wachstumsbedingungen sein. —

Von theoretischem Interesse ist schließlich noch die Folgerung, die man aus dem vorangegangenen über den realen Kristall im allgemeinen ziehen kann. Da der Realkristall stets unter äußeren Bedingungen entsteht, die zu Fehlern führen (Temperaturzustand, Lösungsgeossen u. a.), werden im Realkristall immer Fehler vorhanden sein.

Mit dem Einstellen seines Wachstums hat der reale Kristall das Maximum an Fehlern, das sein Gitter zuläßt und damit ein Minimum an Ordnung erreicht. Man kann somit den Realkristall nach Abschluß seines Wachstums als ein Gitter bezeichnen, in dem die größtmögliche Unordnung vorhanden ist. Damit ist aber eine thermodynamische Forderung erfüllt, wonach in endlichen Bereichen ein Maximum an Unordnung dem stabilen Endzustand entspricht.

Rehovoth, Juli 1935, Daniel Sieff Research Institute.

Eingegangen den 30. August 1935.

Zur Struktur des realen Makrokristalls. (Untersucht wird die Entstehungsgeschichte der Gitterblöcke.)

Von E. Herlinger in Rehovoth-Palästina.

In einer vorangegangenen Mitteilung¹⁾ wurde gezeigt, daß mit dem Überhandnehmen einer bestimmten Fehlerhäufigkeit innerhalb der Kristallflächen eine Wachstumseinstellung des Flächenwachstums verbunden ist. Daraus kann eine Tracht- oder Habitusänderung des Kristalls folgen. Es kann aber auch eine völlige Wachstumseinstellung des Kristalls eintreten.

Die Ursache für die Wachstumseinstellungen liegt in der verminderten Ablösungsenergie eines Oberflächenpunktes eines unregelmäßig gewachsenen Gitters gegenüber der Gitterenergie bzw. der Ablösungsarbeit des idealen Kristalls. Über die Einzelheiten muß auf die vorangegangene Arbeit verwiesen werden.

Im vorliegenden sollen einige weitere Folgerungen dieser Erscheinung diskutiert werden.

Zunächst ist wesentlich, daß die Wachstumseinstellung sowohl des Flächenwachstums wie des gesamten Kristallgitters nicht momentan erfolgt. Langsam vermindern sich die entsprechenden Wachstumsgeschwindigkeiten als Folge des Antagonismus der Wachstumszunahme durch an die Oberfläche auftreffende Bausteine, die über eine längere Zeit dort verweilen, und der Ablösung eingebauter Oberflächenbausteine. Der

Ablösungsprozeß wird langsam beschleunigt und in entsprechendem Umfang der Anlagerungsprozeß vermindert. Es ist aber nicht so, daß momentan innerhalb eines bestimmten Flächengebietes keine Anlagerung oder Ablösung stattfindet. Diese Selbstverständlichkeit muß deswegen betont werden, weil sie verständlich macht, daß ein

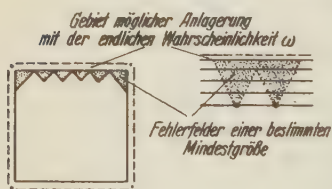


Fig. 1.

Gitter, das bereits das Wachstum eingestellt hat, nach einer längeren Zeit des Wachstumstillstandes infolge der statistisch günstigen Zustände wieder weiter wachsen kann. Dies sei an einem einfachen Beispiel erörtert. In der Fig. 1 ist schematisch in Übereinstimmung mit der vorausgegangenen Notiz dargestellt die Fehlerverteilung im Gebiet der Oberfläche eines Gitters, das das Wachstum eingestellt hat. Man sieht, daß innerhalb einer bestimmten Zone über dem Gitter eine merkliche Anlagerungsmöglichkeit für weitere Bausteine besteht. Nur ist die Verweilzeit des einzelnen Bausteines dort voraussichtlich klein. Jedenfalls ist sie zu klein, um zu einer dauernden Anheftung des Bausteines an das Gitter zu führen. Der Abfall der Gitter-

¹⁾ Dieses Heft Seite 372.

energie an den Orten der Adsorptionsschicht vor dem Gitter ist indessen noch nicht so groß, daß nicht eine starke Hemmung der Ablösung den zeitweilig angelagerten Bausteines eintreten würde. Wenn also innerhalb einer bestimmten kritischen Zeit in der unmittelbaren Nachbarschaft des adsorbierten Bausteines weitere Bausteine angelagert werden, ist es gut denkbar, daß auf dem Kristall, der bereits sein Wachstum eingestellt hat, ein Kristallkeim für einen weiteren Kristall entsteht, der nahezu die gleiche Orientierung aufweist wie die, die der, wie wir sagen wollen, »Vaterkristall« hat. Wir schließen, daß nach der Wachstumseinstellung eines Gitters dasselbe noch sehr wohl als beschleunigendes Medium für die Entstehung von Kristallkeimen in der unmittelbaren Nähe seiner Oberfläche wirksam sein kann, da das Adsorptionsfeld energetisch hierfür noch günstig aufgebaut ist.

Wir schließen des weiteren, daß infolge des Oberflächenfeldes des Vaterkristalls eine geometrische orientierte Anordnung des neuen Kristallkeimes vorauszusehen ist. Vater- und Sohn-Kristall werden nahezu gleich orientiert sein. Nach dem Auswachsen des zweiten Kristalls bis zu ungefähr der gleichen Größe wie der primäre Kristall, wird voraussichtlich beim Vorliegen gleicher Wachstumsbedingungen dieser zweite Kristall das Wachstum einstellen und dieser wiederum als Vaterkristall für eine dritte Generation fungieren können. Dieser Vorgang wird sich vielfach wiederholen können, und da die einzelnen Kristalle gemeinsame innere Adsorptionsschichten haben (siehe Fig. 2), muß man auch annehmen, daß das gesamte Aggregat eine erhebliche Festigkeit besitzt. Das gesamte Aggregat wird als einheitlicher Kristall makroskopisch erscheinen, da die Orientierung der einzelnen Kristallite fast völlig übereinstimmt. Man wird infolgedessen nur an besonderen Effekten den Aufbau des

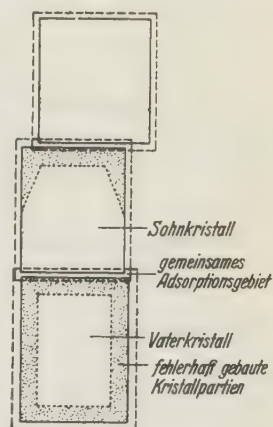


Fig. 2.

Aggregates aus einem Haufwerk solche Kristallite nachweisen können. Bevor wir die Nachweismöglichkeit eines solchen Aggregates im Realkristall diskutieren, sei nur kurz auf die Geometrie des Aggregates eingegangen. In der Fig. 2 ist schematisch ein solches Aggregat abgebildet. Es besteht aus nahezu gleichen Kriställchen. Es ist sowohl die geometrische Ausbildung als auch die Größe der einzelnen Kristallite fast gleich. Hinzu kommt die fast übereinstimmende Orien-

tierung. Daß einzelne Kristallite in dem großen Aggregat vorliegen, ist überhaupt nur daran zu erkennen, daß zwischen zwei benachbarten Kristalliten ein Gebiet relativ häufiger Fehler liegt. Dieses Gebiet setzt sich zusammen aus einer Zone, die in einem der beiden Kristalliten liegt und dazu geführt hat, daß dieser nicht weiterwachsen konnte und einer dünnen Schicht innerhalb der der Kristallkeim des Nachbarn angesetzt wurde. Überschlagsmäßig sei die Größe der Kristallite besprochen. Nach der früheren Notiz muß man annehmen, daß der einzelne Kristallit gerade die Mindestgröße hat, die notwendig ist, um stabil sein zu können und darüber hinaus das größtmögliche Maß an Unordnung im Gitter zu besitzen. Dies läßt eine Abschätzung zu für heteropolare Kristallgitter. Im Minimum müssen solche Gitter, um das Potential des idealen



Fig. 3a.

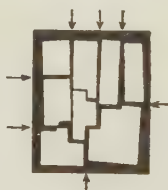


Fig. 3b.

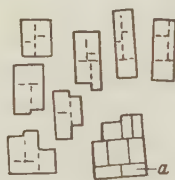


Fig. 3c.



Fig. 3d.

Auflösung des Makrokristalls.

Fig. 3a. Ursprünglicher Makrokristall.

Fig. 3b. Erste Phase: Auflösung in Teile aus jeweils mehreren Blöcken.

Fig. 3c. Zweite Phase: Die Teile trennen sich.

Fig. 3d. Dritte Phase: Die Teile zerfallen in die einzelnen Blöcke. (Beispiel: Teil a aus Fig. 3c.)

Vierte, nicht dargestellte Phase: Zerfall des Einzelblocks in Molekülhaufen und Moleküle.

Kristalls zu haben, aus mindestens 3 bis 4 Netzebenen in jeder Richtung bestehen. Nimmt man an, daß darüber hinaus mindestens noch die gleiche Anzahl von Atomen nötig ist, um den Kristall instandzusetzen, Fehler stabil aufzunehmen, so wird man schließen, daß bei einer Größe von 10^3 Gitterlängen das ungefähre Mindestmaß der Einzelkristallite gegeben ist. Bei etlichen tausend Bausteinen im Gitter dürfte die untere Grenze liegen. Die ungefähre Kantenlänge solcher Gebilde ist erfahrungsgemäß bei etwa 10^{-6} cm, also ungefähr von den Dimensionen, die für Gitterblöcke im Smekalschen Sinne in Frage kommen. Nur sind sie in keiner Weise mit den Smekalschen Blöcken identisch. Die einzelnen Bausteine des gesamten Kristallits sind ja stabil an das Gitter gebunden. Lediglich geringe Orientierungsschwankungen der Schwerpunktslagen gegenüber den idealen Gitterpunkten

liegen vor. Auch ist die Bindung von Kristallit an Nachbarkristallit infolge der Gemeinsamkeit der Grenzschicht so stark, daß man von einer Verwachsung der Kristallite sprechen kann. So ist es z. B. unwahrscheinlich, daß sämtliche Kristallite eines Aggregates spontan auseinanderbrechen. Dagegen ist es möglich, daß beim Lösen eines Kristalls das Lösungsmittel zuerst in die unordentlich aufgebaute Schicht zwischen den Kristalliten eindringt. Es ist sogar dieser Fall der wahrscheinlichste. Infolgedessen liegt die Vorstellung nahe, daß beim Lösen eines makroskopischen Kristalls diese Art zunächst immer Haufen solcher Kristallite von der Oberfläche wegbrechen (Fig. 3). Es werden alsdann diese Haufen allmählich in die Kristallite unterteilt werden, und erst dann wird der normale Lösungsvorgang einsetzen, wie ihn sich die Theorie vorstellt (molekulare Lösung). Dies ist in der Tat von I. Traube und seinen Schülern oft beobachtet worden¹⁾. So hat u. a. Traube und seine Mitarbeiter anlässlich der Aufnahme eines ultramikroskopischen Filmes des Lösungsvorganges eines Steinsalzkristalls deutlich beobachten können, wie längs paralleler Risse, die sich während des Lösungsvorganges bildeten, Lösungsmittel in das Steinsalzkristall eindrang, größere Blöcke wegriß und vor dem Kristall diese Blöcke in weitere kleinere sich auflösten, die nach langer Zeit erst, aber dann spontan, verschwanden. Diese kleinen Blöcke konnten noch deutlich beobachtet werden, trotzdem sie ungefähr an der unteren Grenze ultramikroskopischer Sichtbarkeit sich befanden. Traube schloß auf eine erhöhte Unlöslichkeit der kleinen Blöcke gegenüber den makroskopischen Kristallen. Auf diese Frage wird in einer anderen Mitteilung nachher eingegangen. Wesentlich für unsere Überlegungen ist, daß man tatsächlich solche Blöcke noch beobachten kann, die größenordnungsmäßig nurmehr aus einigen wenigen Blöcken bestehen können von der Art, wie wir sie vorhin theoretisch abgeleitet haben. Es ist sehr unwahrscheinlich, daß die theoretisch abgeleiteten Blöcke in irgendeiner Weise sichtbar gemacht werden könnten. Dagegen ist es bereits theoretisch verständlich, daß als Etappe vor der völligen Auflösung der Kristallite Haufen aus einigen solchen Blöcken über längere Zeit eine stabile Existenz führen können. Eine andere plausible Erklärung für das Vorhandensein solcher Blöcke als Zwischenstadium zwischen vollständiger Auflösung des gesamten Kristalls und allmählicher Auflösung desselben dürfte auf Schwierigkeiten stoßen.

1) Traube, I., und v. Behren, W., Z. physik. Chem. (A) **138** (1928) 85; (A) **146** (1930) 1. Traube, I., und Jacoby, D., Z. anorg. allg. Chem. **170** (1928) 85. Traube, I., Z. Elektrochemie **35** (1929) 626.

Die mechanische Festigkeit und die beobachtete Spaltbarkeit der normalen Makrokristalle steht ebenfalls in guter Übereinstimmung mit der Auffassung eines inneren Aufbaues aus Blöcken, wie wir sie theoretisch abgeleitet haben. Die einzelnen Blöcke müssen nahezu die ideale Festigkeit des Gitters haben. Lediglich an den Nähten zwischen zwei Kristalliten verringert sich diese Festigkeit so, wie sich bei einem Hausbau innerhalb der Mörtelschicht eine erhebliche Verringerung des Zusammenhalts einstellt, verglichen mit der Festigkeit der Bausteine. Da wir abgeleitet haben, daß die Kristallite nahezu übereinstimmende Größe haben, kann man überhaupt den Bau des makroskopischen Kristalls in dieser Beziehung mit einem Hausbau vergleichen (siehe Fig. 4 und Fig. 5). Die Translationen und Gleitprozesse am Realkristall dürfen danach nicht zu Schichten führen von der Größenordnung einer Netzebene. Beim Gleiten und ähnlichen Prozessen müssen jeweils ganze



Fig. 4.

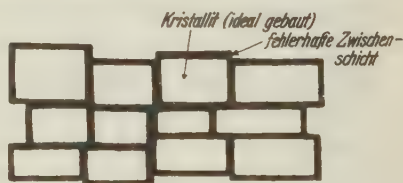


Fig. 5. Makrokristall.

Kristallite gemeinsam verschoben werden. Also müssen Gleitpakete auftreten von der Größenordnung dieser Kristallite. Es müssen aber Gleitungen und Schiebungen ausfallen, bei denen weniger Netzebenen im Gleitpaket vorkommen als die Kristalle in der entsprechenden Richtung enthalten. In der Tat beobachtet man, daß die kleinsten Gleit- und Schiebungspakete etwa von der Größenordnung von 500 \AA sind. Nur selten kann man kleinere Schichtenpakete finden. Dies steht in bester Übereinstimmung zu unserer Anschauung. Ebenso stehen in der Übereinstimmung mit der angestellten Überlegung die beobachtete Spaltbarkeit von unter normalen Bedingungen gewachsenen Kristallen. Auch bei den Spaltprozessen müssen wir annehmen, daß die Spaltebenen angesetzt werden in den »Mörtelschichten«. Infolgedessen kann man normaler Weise endliche Schichten von Netzebenen abspalten, nicht aber unendlich große mit einem Schlag. Im Gegensatz zum idealen Kristall sind nämlich die Netzebenen-Pakete so, daß die angesetzte Spalte nach endlicher Zeit an einen Kristalliten stoßen muß, und so nach wiederholten Hemmungen durch solche Zusammenstöße zwischen Spalte und Kristalliten sich totläuft (Fig. 5). Demnach wird sowohl das Aufreißen einer Spalte,

als auch das Ende einer Spalte induziert durch den Aufbau der Mörtelschicht. Von Griffith ist seinerzeit eine Anschauung über das Zustandekommen des Spaltvorganges nahegelegt worden, die dann unter anderem auch von Smekal¹⁾ diskutiert worden ist. Diese sowie die anderen Anschauungen krankten daran, daß entweder vernachlässigt wird, daß der Spaltprozeß endliche Zeit benötigt, oder daß mit einem Spaltprozeß nur unter besonderen Verhältnissen nach ihrer Theorie der gesamte Kristall gespalten werden kann. Es ist viel wahrscheinlicher, daß durch diese Mörtelschichten das Spalten zu einem endlichen Prozeß wird, und daß in Übereinstimmung mit der Erfahrung unter normalen Verhältnissen stets mehrere Spaltebenen zusammenwirken müssen, um den gesamten Kristall in zwei Teile zu zerlegen. Infolgedessen erscheint mir der natürliche Spaltvorgang als eine Stütze für die Anschauung, daß der normale Kristall in der Regel aufgebaut ist aus einem Aggregat gut orientierter, nahezu idealer Kristallite und Zwischenschichten, die relativ reich an Fehlern des Kristallbaues sind.

Wenn wir nochmals zu der Geometrie der Aggregate zurückkehren (Fig. 6), so beobachten wir, daß die Zwischenschichten zwischen den idealen Kristalliten nur im statistischen Mittel gleich groß sind, daß aber sie sowohl wie die Kristallite erhebliche Größenschwankungen untereinander haben müssen. Wir schließen daraus und aus der Fehlerverteilung innerhalb der Zwischenschicht, daß beim Durchgang von irgendwelchen periodischen Vorgängen durch den Kristall auf keinen Fall die Zwischenschichten Anlaß geben können zu Interferenzerscheinungen. Es ist sehr unwahrscheinlich, daß benachbarte Zwischenschichten so ähnliche Dimensionen haben und benachbarte Kristalle geometrisch und ihrer Größe nach soweit übereinstimmen können, daß Periodizitäten der Störungen auftreten können. Wir schließen daraus, daß für optische und Röntgenwellenlängen das Mosaik der Kristallite keinen Anlaß geben kann für beobachtbare Interferenzerscheinungen, daß es dafür aber eine Quelle erhöhter Streuungen und Absorptionen ist. Da weiterhin die Größe der Kristallite gut übereinstimmt mit der Größenordnung der Darwin'schen Mosaikkriställchen, glaube ich, daß beide identisch sind. Danach

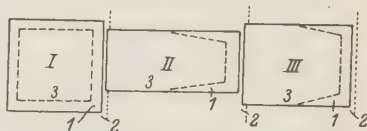


Fig. 6. I. Vaterkristall. II. Sohnkristall. III. Sohnkristall von II.
1. Schicht mit Fehlern im Kristall.
2. Gebiet, in dem neue Kristallkeime entstehen können.
3. Nahezu idealer Kristall.

1) Siehe Handbuchartikel von Smekal in Hdb. d. Physik (Berliner) XXV/2.

sind die Darwinschen Mosaikkriställchen ideale Kriställchen, die allseitig verkittet sind über fehlerhaft aufgebaute Zwischenschichten, die so groß sind, daß sie zu Linienverbreiterungen von Röntgeninterferenzen führen können und ebenso die Absorption des Kristalles erhöhen. Hiermit wären die vorliegenden Überlegungen ein Beitrag zur Entstehungsgeschichte des Darwinschen Mosaikgitters. Es ist in keiner Weise identisch mit den Smekalschen Gitterblöcken, Smekals Lockerstellen-Theorie genügt nicht, um die beobachteten Effekte zu deuten. Die Kristallite des Mosaiks sind im Sinne der Theorie ideal, bis auf ihr Oberflächengebiet.

In einer früheren Mitteilung (l. c.) haben wir auseinandergesetzt, daß der einzelne Kristallit das Maximum an Fehlern hat, wenn man seine Oberfläche als diejenige Grenzfläche ansieht, die gerade noch entsteht beim geschwächten Gitter. Wenn man also durch mechanische Beanspruchung wie Walzen und Ziehen oder auf einem anderen Wege den einzelnen Kristallit noch mehr beansprucht, so müßte man annehmen, daß er spontan zerfällt weil er ja dann unterhalb seiner Stabilitätsgrenze gelangt. Im makroskopischen Kristall sollte also bei mechanischen Überbeanspruchungen ein Teil der Kristallite völlig vernichtet werden. Ein anderer wird infolge geeigneter Lage die Energie, die zu seinem Zerfall führen könnte, an die Nachbarn weiterleiten können. Danach müßte man annehmen, daß bei mechanischer Überbeanspruchung neben den Kristallen des Gitters im Gitter amorphe Gebiete auftreten. Dies müßte man daran erkennen, daß bei röntgenographischen Aufnahmen solcher überbeanspruchter Makrokristalle die für den amorphen Zustand charakteristischen, allgemeinen Schwärzungserscheinungen und amorphen Ringsysteme auftreten. Dasselbe Bild sollte man erhalten, wenn man beim Pulvern von Kristallen über eine bestimmte kritische Konzentration kleiner Körner gelangt. Ein Teil von ihnen wird spontan zerfallen und beitragen zur Ausbildung einer amorphen Phase. In der Tat sind beide Erscheinungen bekannt. Es ist bekannt, daß überbeanspruchte Metalle im Röntgenbild solche Anomalien zeigen können. Ebenso ist mir durch mündliche Mitteilungen durch Herrn Brentano, Manchester, wahrscheinlich gemacht worden¹⁾, daß beim Pulvern von Metallen solche Effekte realisiert werden können.

1) Laut persönlicher Mitt.

Daniel Sieff Research Institute, Rehovoth-Palestine Juli 1935.

Eingegangen den 30. August 1935.

Der synthetische Smaragd.

Von H. Espig in Bitterfeld.

Es ist bekannt, daß es heute synthetische Edelsteine in fast allen erdenklichen Farben gibt. Vom Standpunkt der Mineralogen aus gehören diese Produkte aber nur zwei Mineralgruppen an, nämlich dem Korund und dem Spinell. Beide Edelsteine sind an sich farblos, nehmen aber durch Spuren von Metalloxyden verschiedene Farben an. Die Synthese in fabrikatorischem Maßstab wird dadurch ermöglicht, daß beide Substanzen leicht aus ihren Schmelzen zur Kristallisation zu bringen sind. Viel schwieriger liegen die Verhältnisse bei solchen Stoffen, die aus der Schmelze glasig erstarren, wozu viele natürliche Silikate gehören. Diese sind teilweise geschätzte Edelsteine und ihre Synthese ist daher erwünscht.

Zu ihnen gehört auch der Smaragd, heutzutage der wertvollste Edelstein. Die Schwierigkeiten, die seiner Herstellung begegnen sind so groß, daß es bis jetzt — also 30 Jahre seit der fabrikatorischen Darstellung der anderen synthetischen Edelsteine — keine synthetischen Smaragde gab, die eine praktische Verwendung zu Schmuckstücken ermöglicht hätten. Allerdings ist es einigen Forschern gelungen winzige Smaragdkriställchen zu erhalten, die jedoch keine praktische Verwendung finden konnten. So hat zuerst Ebelmen im Jahre 1848 gepulverten natürlichen Smaragd in Borsäure geschmolzen und durch tagelanges Verdampfen des Lösungsmittels mikroskopische Smaragde erhalten. Ferner gelang es den französischen Forschern Hautefeuille und Perrey nach einem 1888 in den Comptes Rendus veröffentlichten Verfahren die Bestandteile des Smaragds Berylliumoxyd, Aluminiumoxyd und Kieselsäure in Kriställchen zu erhalten, die als synthetischer Smaragd angesehen werden müssen. Es war jedoch nicht möglich die Größe der Kriställchen über 2 mm Länge zu steigern. Endlich wurden von Traube im Jahre 1894 durch Behandeln der Smaragdbestandteile in amorpher Form mit Borsäure und langsames Verflüchtigen derselben bei Rotglut winzige, farblose, hexagonale, prismatische Kristalle erzeugt, die ebenfalls die Eigenschaft von Smaragd aufwiesen. So interessant alle diese Versuche vom wissenschaftlichen Standpunkt auch sind, so kamen ihre Produkte für die praktische Verwendung nicht in Betracht.

Da man die Schwierigkeiten der Smaragdsynthese früher nicht überwinden konnte, anderseits dieser Edelstein wegen seiner Farbe außerordentlich geschätzt wird, so hat man sich die größte Mühe gegeben, ihn

wenigstens nachzuahmen. Zu diesem Zwecke stellte man grüingefärbte Glasschmelzen her, die oft einen Zusatz von Berylliumoxyd erhielten um wenigstens eine chemische Ähnlichkeit mit Smaragd zu konstruieren. Mitunter wurde dann die Bezeichnung synthetischer Smaragd mißbräuchlicherweise auf diese Imitation angewendet, besonders wenn die Hersteller künstliche Fehler, Einschlüsse von Luftblasen oder Fremd-

substanzen angebracht hatten. Ein glasklarer Stein würde nämlich Mißtrauen erweckt haben, da der Natursmaragd überaus häufig Einschlüsse verschiedener Art enthält, die für ihn geradezu charakteristisch sind.

Ein weiteres Mittel zur Herstellung von Smaragdersatz sind die sogenannten Dubletten, die bekanntlich aus zwei Stücken von Glas, Bergkristall oder Aquamarin mit einer grünen Zwischenschicht von Emaille zusammengesetzt sind, und wenn sie sorgfältig hergestellt sind, verblüffend echt wirken.

Seit einiger Zeit ist es nun aber gelungen eine Smaragdsynthese zu finden, die nicht nur wissenschaftliche Bedeutung hat, sondern auch praktische Verwendung zuläßt. Das Verfahren wurde nach langjährigen Vorstudien in der

Edelsteinfabrik der I. G.-Farben in Bitterfeld ausgearbeitet und man kann danach Kristalle erhalten, die im Rohzustand etwa zwei Zentimeter lang sind und geschliffene Steine bis zu 1 Karat Gewicht liefern.

Die nach dem Verfahren der Herren Dr. Jaeger und Dr. Espig erhaltenen Kristalle sind hexagonale Prismen mit der Basis als Endflächen, also dieselbe Flächenkombination wie sie auch der Natursmaragd zeigt. Bisweilen treten auch kleine hexagonale Pyramidenflächen auf.

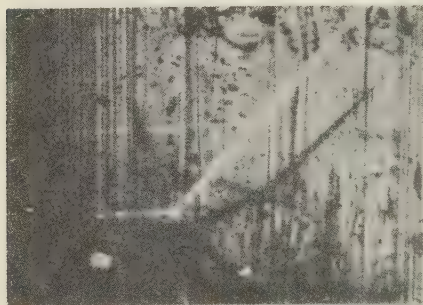


Fig. 1. Natursmaragd. Zonenstruktur. 30:1

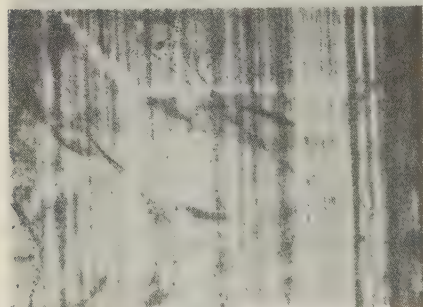


Fig. 2. Synthetischer Smaragd.
Zonenstruktur. 30:1.

In dieser deutlich ausgeprägten Kristallform liegt ein wesentlicher Unterschied gegenüber den bekannten synthetischen Rubinen und Saphiren in ihrer langgestreckten, charakteristischen »Birnenform«, welche man durch einfaches Schmelzen in der Knallgasflamme erhält. Dieser Weg läßt sich zur Synthese des Smaragds nicht anwenden. Über das Herstellungsverfahren können weitere Mitteilungen nicht gemacht werden.

Es sei nur gesagt, daß es—den natürlichen Bildungsbedingungen weitgehendst angepaßt ist. Die Kristalle benötigen lange Zeit zum Wachstum und bleiben auch als synthetische Produkte immer noch eine gewisse Kostbarkeit.

Über die Eigenschaften der neuen synthetischen Smaragde ist zu bemerken, daß sie sowohl die chemische Zusammensetzung $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ haben, als auch in der Kristallstruktur mit dem natürlichen Smaragd übereinstimmen und folglich ebenfalls in allen Eigenschaften, welche hierdurch bedingt sind. Zum genauen Studium dieser Eigenschaften und zwar besonders im Vergleich mit Natursmaragd wurde auf Veranlassung der I. G.-Farbenindustrie und mit dazu geliefertem Material, als einzige hierzu autorisierte Arbeit eine ausführliche Unter-

suchung im Mineralogischen Institut der Universität Leipzig von Herrn Professor Dr. Schiebold vorgenommen, die in dieser Zeitschrift zum Abdruck gebracht wird. Diese Abhandlung wurde bereits 1930 begonnen und im wesentlichen fertiggestellt; doch wurde in der aus äußeren Gründen erst jetzt in dieser Zeitschrift zur Veröffentlichung kommenden Fassung auch das neueste Material berücksichtigt.

Auf einen Punkt soll jedoch bereits an dieser Stelle näher eingegangen

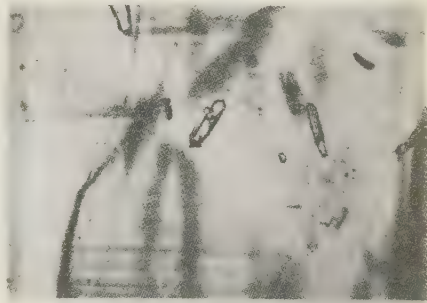


Fig. 3. Natursmaragd, geschliffen mit Kristalleinschlüssen. 30 : 1.

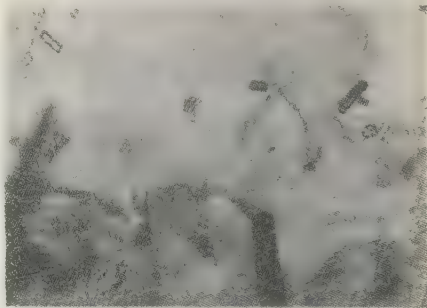


Fig. 4. Synthetischer Smaragd, geschliffen mit Kristalleinschlüssen. 30 : 1.

werden und das ist die große Übereinstimmung der neuen synthetischen Smaragde mit dem Natursmaragd im Bezug auf Einschlüsse im Kristallaufbau, die mit den Entstehungsbedingungen zusammenhängen. Bisher

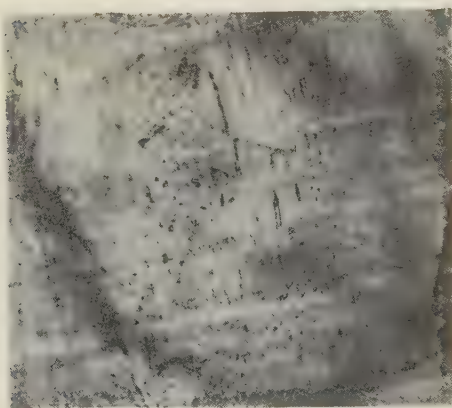


Fig. 5. Synthetischer Smaragd. Zonenstruktur und Einschlüsse mit Libellen. 55 : 1.

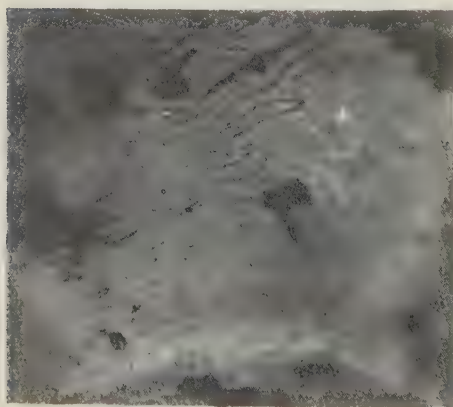


Fig. 6. Natursmaragd. Einschlüsse mit Libellen. 60 : 1.

war man mit Recht der Ansicht, daß gewisse Merkmale für Natursteine charakteristisch sind und bei synthetischen Steinen niemals anzutreffen sind, so vor allen Dingen Zonenstruktur, Einschlüsse kristallisierter Art und Gaslibellen. An manchen synthetischen Rubinen kann man mitunter zwar auch eine gewisse Streifung, die sogenannten Anwachsungsstreifen beobachten. Diese folgen jedoch in ihrer Form der tropfenartigen Kuppe des Rohsteins, sie sind also leicht gekrümmt; sie stoßen ferner niemals unter scharfer Winkelbildung zusammen, wie man es bei Natursteinen sehr häufig hat, wenn z. B. Zonenstruktur nach dem hexagonalen Prisma von der Basis her betrachtet wird. Endlich haben die Anwachsungsstreifen der synthetischen Steine keine definierte Richtung in Bezug auf die Auslöschungsrichtungen, während die echte Zonenstruktur bei den weitaus meisten

Edelsteinen der kristallographischen und optischen Orientierung zugeordnet ist. Die neue Smaragdsynthese ist nun aber den natürlichen Bildungsbedingungen noch besser angepaßt als die zur Herstellung der

übrigen synthetischen Edelsteine dienenden Methoden. Infolgedessen kann man an den synthetischen Smaragden alle die oben genannten Merkmale der Natursteine ebenfalls beobachten, wie an Hand einiger Abbildungen erläutert werden soll.

Fig. 1 stellt einen Natursmaragd dar mit unregelmäßig geformten dunklen Einschlüssen und deutlicher Streifung infolge Zonenstruktur.

Fig. 2 stellt einen synthetischen Smaragd dar, der ebenfalls Zonenstruktur aufweist.

Fig. 3 zeigt einen geschliffenen Natursmaragd, der mehrere Kristalle eines anderen Minerals enthält.

Fig. 4 ist ein geschliffener synthetischer Smaragd, der ebenfalls eine Anzahl kristallisierte Einschlüsse enthält.

Für den Natursmaragd ist ferner besonders bezeichnend, daß seine Trübungen nicht den ganzen Stein erfüllen, sondern den klaren Stein in Form von Anhäufungen, Wolken und Nestern durchziehen, den sogenannten Fahnen oder Federn. Betrachtet man diese Einschlüsse unter dem Mikroskop, so bemerkt man, daß sie oft ganz charakteristische Formen und Beschaffenheiten haben. Sehr häufig durchziehen sie in parallel angeordneten Scharen von schlanker Spindelform oder in Gestalt hieroglyphenähnlicher Zeichen den Stein und gewöhnlich enthalten sie eine kugelförmige Luftblase zum Zeichen, daß sie nicht gänzlich ausgefüllt sind. Genau dieselben Bilder bietet auch der synthetische Smaragd, Anordnungen der Einschlüsse in den sogenannten Fahnen und Übereinstimmung der Form und sonstigen Beschaffenheit der Einschlüsse bis ins einzelste, auch bezüglich der häufigen Anwesenheit von Gaslibellen.

Fig. 5 zeigt eine solche Fahne von Einschlüssen aus einem synthetischen Smaragd. Man erkennt, daß manche der Einschlüsse nicht ganz gefüllt sind, sondern eine Gasblase enthalten.

Fig. 6 zeigt dieselbe Erscheinung in einem geschliffenen wertvollen Naturstein. Dieser Smaragd war größtenteils klar, enthielt jedoch einen Schwarm von Einschlüssen, aus denen Fig. 6 einen Ausschnitt gibt. Die Übereinstimmung der Form und Anordnung der Einschlüsse, sowie das Auftreten der Gaslibellen ist unverkennbar und sicher kein Werk des Zufalls, sondern durch große Ähnlichkeit der Bildungsbedingungen begründet.

Das neue Verfahren ist übrigens nicht speziell für Smaragd geeignet, sondern von allgemeiner Verwendungsfähigkeit für die Mineralsynthese.

Eingegangen den 30. September 1935.

Crystal Structure of Hexaethylbenzene $C_6(C_2H_5)_6$.

By H. K. Pal and A. C. Guha,
Indian Association for the Cultivation of Science, Calcutta.

1. Introduction.

The crystal structure of hexamethylbenzene $C_6(CH_3)_6$, analysed by Mrs. Lonsdale¹⁾, offers many points of interest. It was the first compound in which the plane regular hexagonal structure of the benzene ring was definitely established. The aliphatic carbon atoms of the molecule also lie in the plane of the benzene ring, being attached to their respective carbon atoms in the ring radially. Further, hexamethylbenzene is one of the very few crystals that contain only one molecule in the unit cell.

It would be of interest to study the structure of the homologous compound hexaethylbenzene, $C_6(C_2H_5)_6$. A short account is given in this paper of some goniometric and X-ray measurements on this crystal.

2. Goniometric Measurements.

Crystals are easily grown out of solutions in acetone or benzene. They are found to belong to the triclinic system, having the axial ratios and angles

$$a : b : c = 1.004 : 1 : 0.610;$$

$$\alpha = 58^\circ 5', \beta = 103^\circ 54', \gamma = 123^\circ 43'.$$

The following faces are well-developed:— $\{010\}$, $\{011\}$, $\{001\}$, $\{100\}$, $\{\bar{1}\bar{1}0\}$, and less frequently $\{\bar{1}\bar{1}1\}$. The crystals occur usually in the form of thick plates parallel to $\{010\}$, and sometimes as columnar crystals elongated parallel to the c axis. The angles between the different faces as measured (with a single-circle goniometer), and as calculated from the above axial angles and ratios, are given in the following Table.

Faces and Angles.

	Measured	Calculated		Measured	Calculated
(100) : (010)	58° 38'	58° 36'	(001) : (0 $\bar{1}$ 0)	60 37	60 34
(010) : ($\bar{1}$ 10)	53 36	53 37	($\bar{1}$ 10) : (011)	— —	92 23
($\bar{1}$ 10) : ($\bar{1}$ 00)	67 46	67 45	(011) : ($\bar{1}$ 10)	— —	87 37
(100) : (011)	71 42	70 56	($\bar{1}$ 10) : ($\bar{1}\bar{1}$ 1)	77 27	77 51
(011) : ($\bar{1}\bar{1}$ 1)	39 55	40 21	($\bar{1}\bar{1}$ 1) : (001)	39 56	39 32
($\bar{1}\bar{1}$ 1) : ($\bar{1}$ 00)	68 53	68 43	(001) : ($\bar{1}$ 10)	62 37	62 37
(010) : (011)	75 38	75 48	(010) : ($\bar{1}\bar{1}$ 1)	— —	96 29
(011) : (001)	43 44	43 38	(100) : (001)	— —	94 31

1) Lonsdale, K., Proc. Roy. Soc. London (A) **123** (1929) 494; Trans. Farad. Soc. **25** (1929) 352.

3. X-Ray Measurements.

X-ray rotation photographs were taken about (1) the c axis, (2) the b axis, and (3) the intersection of (001) and ($\bar{1}$ 10) planes; the spacings obtained were 6.40, 9.84 and 9.34 Å respectively. They give for the dimensions of the unit cell

$$a = 9.90, \quad b = 9.84, \quad c = 6.10 \text{ Å},$$

the axial angles α, β, γ having been assumed to be the same as determined goniometrically. These dimensions correspond to the ratios

$$a : b : c = 1.006 : 1 : 0.620,$$

which agree with the values obtained in the previous section.

The volume of the unit cell is equal to $abc \sin \beta \sin \gamma \sin \delta$, where

$$\sin \frac{\delta}{2} = \sqrt{\frac{\sin(\alpha - \beta + \gamma)/2 \cdot \sin(\alpha + \beta - \gamma)/2}{\sin \beta \sin \gamma}},$$

and is found to be $418 \cdot 10^{-24}$ c. c. Taking the density of the crystal to be 0.94, we obtain for the mass of the unit cell $393 \cdot 10^{-24}$ gms., as compared with the molecular weight of $C_6(C_2H_5)_6$, $406 \cdot 10^{-24}$ gms. There is thus only one molecule in the unit cell.

The crystal has a centre of symmetry, and it is probable that the molecule also has the same symmetry.

4. Comparison with Hexamethylbenzene.

Comparing the above data with those for the corresponding methyl derivative $C_6(CH_3)_6$,

$a = 9.010 \text{ Å}$	$a = 44^\circ 27'$
$b = 8.926$	$\beta = 116 \quad 43$
$c = 5.344$	$\gamma = 119 \quad 34$

we find a strong resemblance between the two crystals. Both of them are triclinic, with one molecule in the unit cell. For both the crystals the a and the b axes are nearly equal, and are inclined at about 120° , and there is a pseudo-hexagonal symmetry in the (001) plane (this is brought out very clearly in the stereographic projection, in which all the angles at the pole (001) are nearly 60°). This pseudo-hexagonal symmetry in the (001) plane suggests that, as in hexamethyl benzene, in hexaethylbenzene also the benzene rings are nearly parallel to (001). Regarding the size of the unit cell we find that, as we proceed from hexamethylbenzene to hexaethylbenzene, (1) the a and b axes have increased from 9.0 to

9.9 Å, i. e., by 0.9 Å, which is much less than the *C-C* distance, viz., 1.54 Å; (2) the (001) spacing has increased from 3.69 Å in the methyl compound to 5.16 Å in the ethyl compound. This suggests that some of the carbon atoms in hexaethylbenzene, presumably the outermost aliphatic ones, do not lie in the (001) plane, but are considerably displaced from it.

The detailed X-ray analysis of the structure of this crystal will be published in due course.

In conclusion we desire to express our thanks to Prof. Dr. K. S. Krishnan for his kind interest in the work and to Dr. P. B. Sircar for the loan of the goniometer with which the angle measurements were made.

Received 1 September 1935.

(Contribution from the School of Chemistry and Physics and the School of Mineral Industries of the Pennsylvania State College.)

Crystal Studies on certain *p*-Toluene-Sulfonamides.

II. Nitrogen-Substituted Sulfon-*o*-Toluidides¹⁾.

By G. H. Young with W. J. Keith and A. P. Honess.

In a previous communication from this laboratory crystal studies on several *p*-toluene-*N*-alkyl-sulfonanilides were described²⁾.

This paper presents the results of studies of a number of *N*-alkyl-*o*-toluidides. Techniques used in preparing crystals and methods of calculation were those devised by one of us, and described in our previous communication. As with the sulfonanilides, we find a pronounced tabular development on the pinacoid *a* (100), with cleavage usually perfect on this face; adhering to our previous convention we have called the cleavage pinacoid *a* (100) unless other considerations dictate a different orientation.

p-Toluene-sulfon-*N*-methyl-*o*-toluidide.

Preparation of this and all subsequent compounds with the exception of the *N*-ethyl-*o*-toluidide has been previously announced by this laboratory³⁾.

Crystallized from 1:1 ethanol-ethyl acetate, the compound deposits in the form of colorless rhombic prisms flattened on the macropinacoid *a* (100). The other forms occurring are the brachy pinacoid *b* (010), the prism *p* (110), the macro dome *r* (101), and two pyramids *w* (121) and *x* (241). Cleavage on *a* (100) is incomplete. The compound exhibits parallel extinction on *a* (100) and on *b* (010). Results of the crystallographic study may be summarized as follows:

Crystal class: Orthorhombic-bipyramidal.

Axial ratios: $a:b:c = 0.6188:1:0.1968$.

Table of Angles.

	observed	calculated
100 : 110	31° 45'	*
110 : 110	116° 21' 30"	
100 : 101	72° 21' 12"	*
101 : $\bar{1}$ 01	34° 55'	
121 : 101	20° 28' 12"	
121 : 010	69° 16'	69° 34'
121 : $\bar{1}$ 21	40° 58'	
101 : 110	75° 15'	
110 : 121	65° 29'	
121 : 241	18° 22' 30"	18° 30'

1) On account of the death of Professor Keith on September 1st, 1934, the work here described was completed and the manuscript prepared under the direction of Dr. A. P. Honess. 2) Young, Keith and Honess, *Z. Kristallogr.* **92** (1935) 216. 3) Young, *J. Amer. chem. Soc.* **56** (1934) 2783.

Gnomonic and orthographic projections, showing general habit and relative development, are presented in Figure 1.

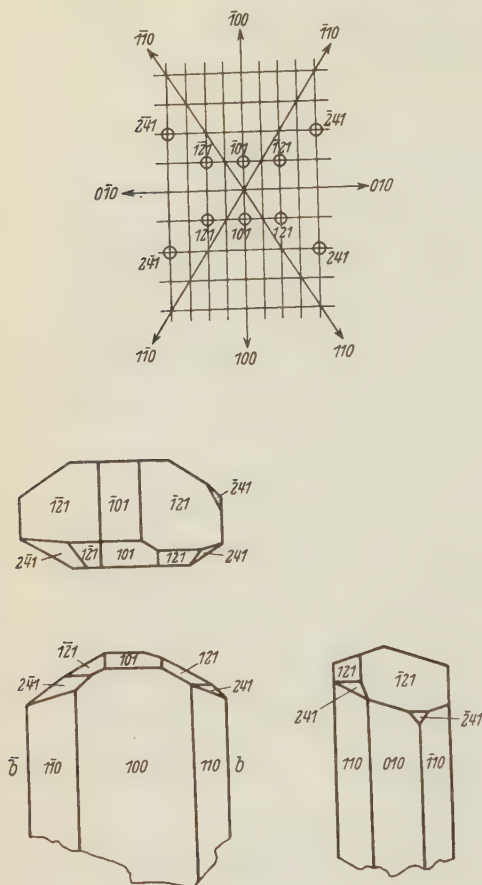


Fig. 1.

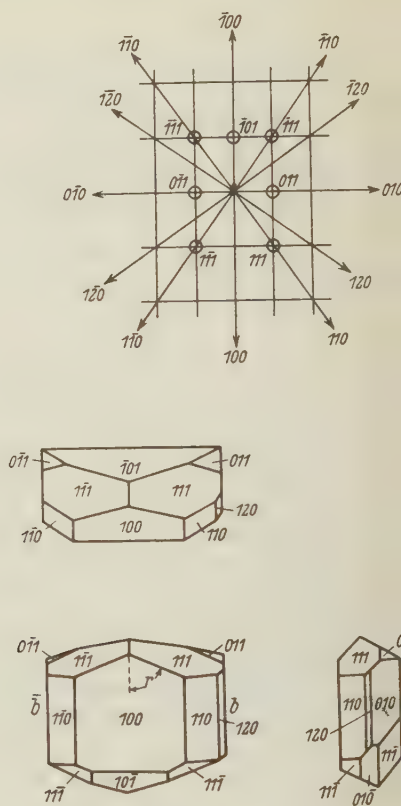


Fig. 2.

***p*-Toluene-sulfon-*N*-ethyl-*o*-toluidide.**

This compound was first prepared by Witt and Uermenyi from ethyl-*o*-toluidine and *p*-toluene-sulfonyl chloride¹). Prepared in this laboratory from *p*-toluene-sulfon-*o*-toluidide and ethyl bromide, the compound crystallizes from 1:1 ethanol-ethyl acetate in the form of thick, colorless, monoclinic plates tabular on the orthopinacoid *a* (100). The other forms which occur are the clinopinacoid *b* (010), the prism

1) Witt and Uermenyi, Ber. dtsch. chem. Ges. **46** (1913) 296—308.

p (110), the positive orthodome *r* ($\bar{1}01$), the clinodome *q* (011), the monoclinic pyramids *w* (111) and *w'* ($\bar{1}11$), and on well-developed crystals, the additional prism *x* (120). No definite cleavage was observed. The compound exhibits parallel extinction on *a* (100), oblique extinction on *b* (010). Crystallographic data are as follows:

Crystal class: Monoclinic-prismatic.

Axial ratios: $a:b:c = 0.7023:1:0.4109$.

$\beta = 88^\circ 1'$. (Plane angle on *b* (010) made by trace of *q* (011) and *p* (110) on the *b* plane.)

Table of Angles.

	observed	calculated
100:110	$35^\circ 4'$	*
$\bar{1}00:\bar{1}01$	$61^\circ 16' 30''$	
010:011	$67^\circ 40' 15''$	*
110:111	$53^\circ 47'$	
100:011	$88^\circ 16' 12''$	
010:111	$70^\circ 43' 30''$	
100:111	$60^\circ 12' 42''$	
100:120	$54^\circ 20'$	$54^\circ 40'$
Plane angle <i>r</i> on <i>a</i> (100)	$67^\circ 38'$	

Gnomonic and orthographic projections are shown in Figure 2.

***p*-Toluene-sulfon-*N*-*n*-propyl-*o*-toluidide.**

Crystallized from 1:1 ethanol-ethyl acetate, the compound deposits in the form of thin, colorless, monoclinic plates tabular on the orthopinacoid *a* (100). Other forms developed are the basal pinacoid *c* (001) and two monoclinic pyramids *m* ($\bar{1}11$) and *w* ($\bar{1}33$). Cleavage on *a* (100) is perfect. The compound exhibits parallel extinction on *a* (100), oblique extinction incident along the *b* axis and over the pyramid intersections. Crystallographic data are as follows:

Crystal class: Monoclinic-prismatic.

Axial ratios: $a:b:c = 1.1571:1:1.1606$.

$\beta = 83^\circ 58'$.

Table of Angles.

	observed	calculated
100:001	$83^\circ 58'$	*
$\bar{1}00:\bar{1}11$	$59^\circ 31' 12''$	$59^\circ 50'$
$\bar{1}00:\bar{1}33$	$81^\circ 25' 24''$	
Plane angles:		
<i>r</i> on <i>a</i> (100)	$49^\circ 15'$	*
<i>u</i> on <i>c</i> (001)	$49^\circ 10'$	*
<i>s</i> on <i>c</i> (001)	$73^\circ 54'$	

Gnomonic and orthographic projections are shown in Figure 3.

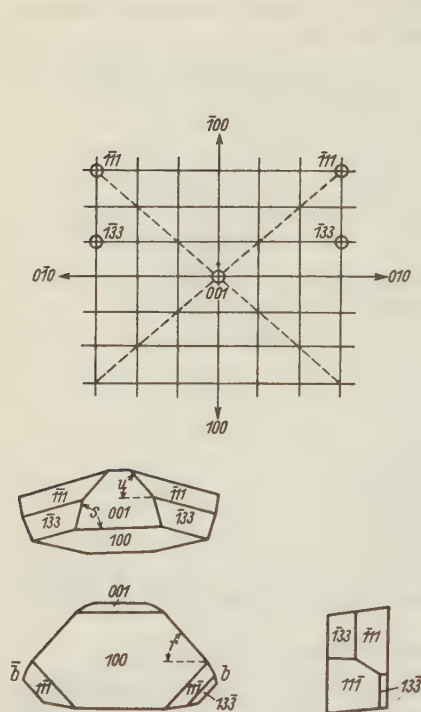


Fig. 3.

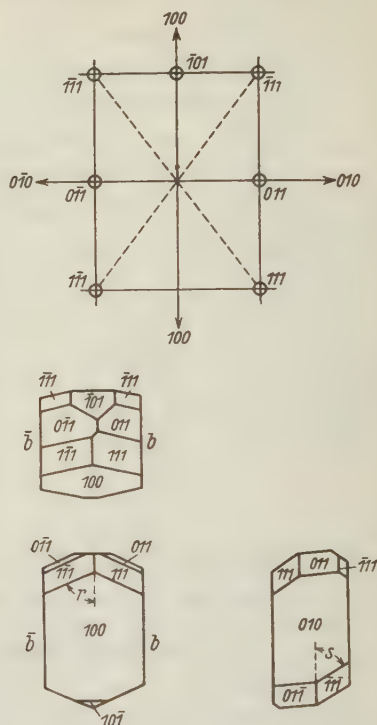


Fig. 4.

p-Toluene-sulfon-*N*-isopropyl-*o*-toluidide.

Crystallized from 1:1 ethanol-ethyl acetate, the compound deposits in the form of colorless monoclinic prisms slightly flattened on the orthopinacoid a (100). Other forms developed are the clinopinacoid b (010), the positive orthodome r ($\bar{1}01$), the clinodome q (011), and the monoclinic pyramid pair m (111) and m' ($\bar{1}\bar{1}1$). No definite cleavage was observed. The compound exhibits parallel extinction on a (100), oblique on b (010). Crystallographic data are as follows:

Crystal class: Monoclinic-prismatic.

Axial ratios: $a:b:c = 0.6841:1:0.4381$.

$\beta = 85^\circ 51'$. (Plane angle on b (010) made by trace of q (011) and a (100) on the b plane.)

Table of Angles.

	observed	calculated
010:111	70° 5' 30''	
010:011	66° 10'	66° 24'
100:101	60° 13'	*
100:010	90° 0'	90° 0'
Plane angles:		
<i>r</i> on <i>a</i> (100)	66° 20' 24''	*
<i>s</i> on <i>b</i> (010)	54° 40' 12''	

Gnomonic and orthographic projections are shown in Figure 4.

***p*-Toluene-sulfon-*N*-*n*-butyl-*o*-toluidide.**

Crystallized from 1:1 methanol-ethyl acetate, the compound deposits as large monoclinic plates tabular on the orthopinacoid *a* (100). Other forms occurring are the basal pinacoid *c* (001), the prism *p* (110), and three monoclinic pyramids *m* (111), *w* ($\bar{4}33$), and *x* ($\bar{3}11$). Cleavage on *a* (100) is perfect. The compound exhibits parallel extinction on *a* (100), oblique extinction incident along the *b* axis and over the prism intersection. Crystallographic data are as follows:

Crystal class: Monoclinic-prismatic.

Axial ratios: $a:b:c = 1.8303:1:1.1771$.

$\beta = 81^\circ 39'$.

Table of Angles.

	observed	calculated
100:001	81° 39'	*
100:110	61° 5' 30''	*
100:111	62° 32'	62° 32'
100: $\bar{4}33$	71° 20'	
100: $\bar{3}11$	52° 31'	52° 27'
Plane angle <i>r</i> on <i>a</i> (100)	49° 39'	*

Gnomonic and orthographic projections are presented in Figure 5.

***p*-Toluene-sulfon-*N*-isobutyl-*o*-toluidide.**

Crystallized from 1:1 methanol-ethyl acetate, the compound deposits in the form of large rhombic plates tabular on the macropinacoid *a* (100). The other forms developed are the basal and brachy pinacoids *c* (001) and *b* (010), and two pyramids *m* (111) and *x* (122). Cleavage on *a* (100) is perfect. The crystals exhibit parallel extinction on the three pinacoids. Crystallographic data are as follows:

Crystal class: Orthorhombic-bipyramidal.

Axial ratios: $a:b:c = 0.5441:1:0.8371$.

Table of Angles.

	observed	calculated
100 : 111	40° 17'	*
010 : 111	60° 1' 30''	
100 : 122	59° 2' 20''	59° 28'
Plane angle r on a (100)	50° 4'	*

Gnomonic and orthographic projections are shown in Figure 6.

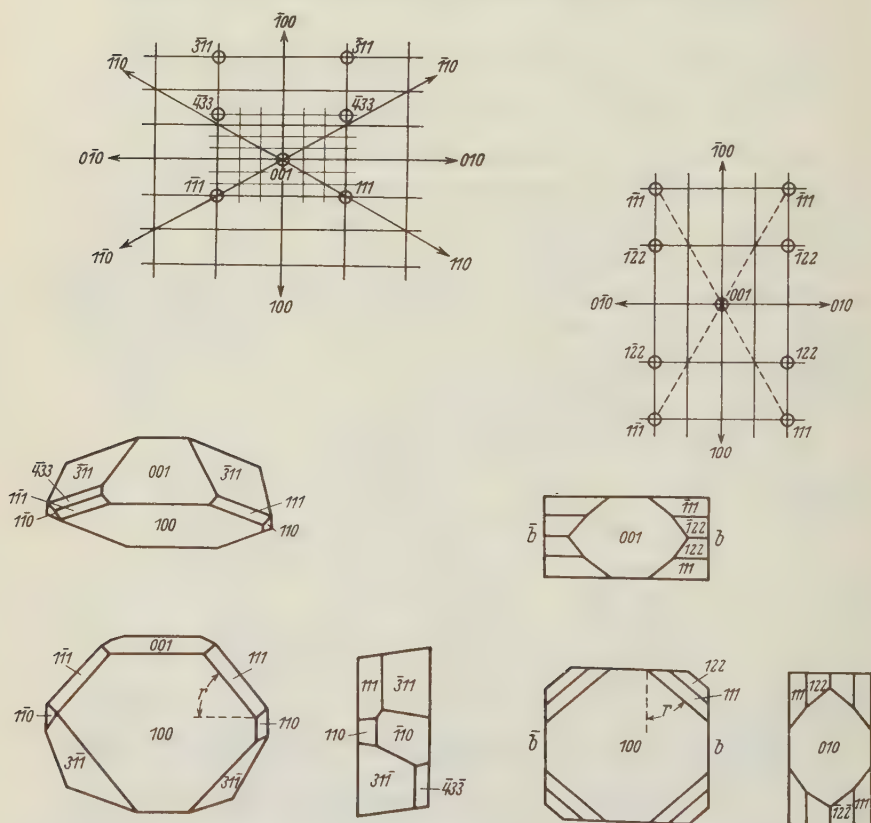


Fig. 5.

Fig. 6.

p-Toluene-sulfon-*N*-isoamyl-*o*-toluidide.

Crystallized from 1:1 methanol-ethyl acetate, the compound deposits in the form of thin monoclinic plates tabular on the orthopinacoid a (100). Other forms developed are the basal pinacoid c (001), the prism p (110), and a pair of monoclinic pyramids m (111) and m' (111̄). Cleavage on a (100) is perfect. The compound exhibits parallel extinction on a (100),

oblique along the *b* axis and over the prism intersection. Crystals of this compound were etched by the under-saturated mother liquor, as shown in the sketch in Figure 7. The etch figures confirm the class symmetry, as would be expected. Crystallographic data are as follows:

Crystal class:

Monoclinic-prismatic.

Axial ratios:

$$a:b:c = 1.8953:1:1.1756.$$

$$\beta = 84^\circ 22'.$$

Table of Angles.

	observed	calculated
100:001	$84^\circ 22'$	*
100:110	$62^\circ 4' 10''$	*
100:111	$71^\circ 1' 40''$	$71^\circ 12'$
100: $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	$65^\circ 36' 30''$	$65^\circ 38'$

Plane angle *r* on *a* (100)

$$49^\circ 37' 48'' \quad *$$

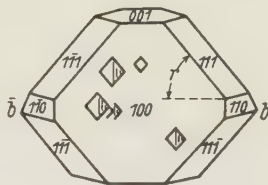
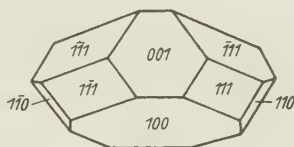
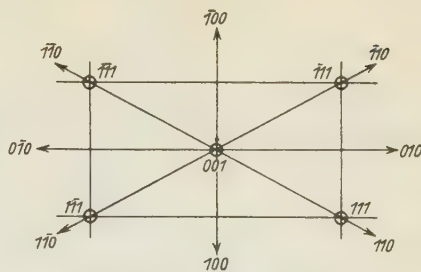


Fig. 7.

Gnomonic and orthographic projections are shown in Figure 7.

State College, Pennsylvania.

Received 4 October 1935.

Strukturelle und morphologische Beziehungen zwischen Epidot und Zoisit und zwischen Epidot und Ardennit.

Von H. Strunz in München, z. Zt. in Zürich.

Es wurden sehr enge Beziehungen struktureller und morphologischer Art zwischen Epidot, Zoisit und Ardennit erkannt. Die Aufstellung der Kristalle wurde so gewählt, daß sie diesen Beziehungen gerecht wird.

1. Epidot und Zoisit.

B. Goßner und Ch. Reichel¹⁾ bevorzugten für Epidot und Zoisit auf Grund von Kantenbeziehungen der Elementarkörper die Aufstellungen von Weinschenk²⁾:

Epidot	$a:b:c = 2,8914:1:1,8057$	$\beta = 98^\circ 57'.$
Zoisit	$a:b:c = 2,9158:1:1,7900$	rhomb.

Als Kantenlängen der Elementarkörper fanden die genannten Autoren folgende Werte:

	Epidot	Zoisit
$a =$	16,39	16,21
$b =$	5,63	5,57
$c =$	10,20 Å	10,08 Å
$\beta =$	$98^\circ 57'$	$90^\circ.$

Bei dieser Aufstellung erhält man annähernde Gleichheit der Achsenverhältnisse und der Kantenlängen der Elementarkörper; die Winkeldifferenz wird jedoch nicht berücksichtigt.

Die im folgenden für Zoisit angenommene Orientierung ist diejenige von Weinschenk; für Epidot wird die gebräuchliche von Kokscharow beibehalten:

Epidot	$a:b:c = 1,591:1:1,812$	$\beta = 115^\circ 24'$ (Kokscharow)
Zoisit	$a:b:c = 2,916:1:1,790$	(Weinschenk).

Die Elementarkörper besitzen bei dieser Aufstellung folgende Kantenlängen:

1) Goßner, B. und Reichel, Ch., Über das Kristallgitter einiger sog. Orthosilikate. Zbl. Mineral., Geol., Paläont. (A) 1932, 225.

2) Siehe Groth, P., Tabellarische Übersicht der Mineralien nach ihren kristallographisch-chemischen Beziehungen. Braunschweig 1898, S. 120.

	Epidot ¹⁾	Zoisit ¹⁾
$a =$	8,96	16,21
$b =$	5,63	5,57
$c =$	10,20 Å	10,08 Å
$\beta =$	115° 24'	90°.

Aus der Zeichnung Fig. 1 ist ersichtlich, daß a des Zoisit analog ist $2a \cos(\beta - 90^\circ)$ des Epidot.

Epidot $2a \cos(\beta - 90^\circ) = 16,18 \text{ Å}$ (berechnet)

Zoisit $a = 16,21 \text{ Å}$ (gemessen).

Auch im Achsenverhältnis besteht die gleiche Beziehung.

Für Zoisit erhält man die Weinschenkische Aufstellung aus der gebräuchlichen Tschermakischen nach den Gleichungen:

Tschermak		Weinschenk
a	$=$	c
b	$=$	a
c	$=$	b

Folgende Tabelle enthält die Flächen, die V. Goldschmidt in seinem Atlas der Kristallformen für Zoisit als gesichert angibt; den Tschermakischen Symbolen sind diejenigen gegenübergestellt, die Weinschenk's Aufstellung entsprechen.

Tschermak		Weinschenk
100		001
001		010
010		100
540	g	105
440	h	104
340	k	103
240	q	102

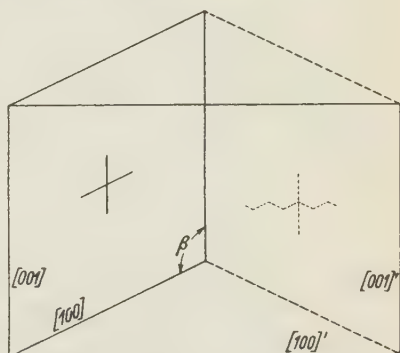


Fig. 1. Elementarkörper von Epidot und Zoisit, Projektion auf (010). $[100]$ und $[001] =$ Kanten des Epidot; $[100]'$ und $[001]' =$ Kanten des Zoisit. Die eingezeichneten Kreuze deuten die Spaltorientierungen an (das gestrichelte Kreuz gilt für Zoisit).

Tschermak		Weinschenk
950	i	509
530	n	305
320	s	203
540	j	405
110	m	101
120	r	201
130	t	301
140	l	401

1) Nach Goßner, B. und Mußgnug, F., vor Annahme der Weinschenkischen Aufstellung für Epidot, »Über kristallographische Beziehungen zwischen Epidot und Zoisit«, Zbl. Mineral., Geol., Paläont. (1) 1930, 369. Die von D. J. Bujor für Epidot gefundenen Gitterkonstanten stimmen sehr gut mit denen von Goßner und Mußgnug überein, Z. Kristallogr. 78 (1934) 386—411.

Tschermak		Weinschenk	Tschermak		Weinschenk
011	<i>f</i>	110	221	<i>y</i>	212
021	<i>u</i>	210	212	<i>A</i>	122
041	<i>x</i>	410	121	<i>v</i>	211
061	<i>e</i>	610	131	<i>p</i>	311
			141	<i>B</i>	411
101	<i>d</i>	011	161	<i>z</i>	611
111	<i>o</i>	111			

Von diesen 27 Flächen des Zoisit gehören 14 zur Zone [010], 6 zur Zone [001] und 7 zur Zone [011]. Bei Epidot gehört ebenfalls die Mehrzahl der Flächen (etwa 65%) der Zone [010] an. Epidot ist stengelig bis nadelig nach [010]; Zoisit wird als säulig nach dieser Richtung bezeichnet¹⁾. Sowohl bei Epidot als auch bei Zoisit ist nach der Längsrichtung meist Streifung und Riefung vorhanden. Einige Flächen der Zone [001] des Zoisit bilden mit der Fläche (100) fast die gleichen Winkel wie die entsprechenden Flächen der Zone [001] des Epidot:

Epidot	Zoisit
✧ (110) / (100) = 55° 00'	✧ (210) / (100) = 55° 33'
✧ (210) / (100) = 36° 32'	✧ (410) / (100) = 36° 5½'
✧ (310) / (100) = 25° 24'	✧ (610) / (100) = 25° 55' 2).

Zwillingsbildung erfolgt bei Epidot äußerst häufig und dabei vielfach polysynthetisch nach der Fläche (100); man kann sich Zoisit aus Klinozoisit bzw. Epidot durch eine Art »innere Verzwillingung« nach der Fläche (100) entstanden denken. Vielleicht nimmt bei Epidot die Neigung zur Zwillingsbildung mit geringer werdendem Fe^{III} -Gehalt in analoger Weise zu wie bei Diopsid mit geringer werdendem Ca -Gehalt³⁾.

Spaltbarkeit:

Epidot	Zoisit
(001) sehr gut	(001) sehr unvollkommen
(100) viel weniger deutlich	(100) recht vollkommen.

Die Spaltbarkeit nach (001) bei Zoisit kann man auf Grund der Epidot-spaltbarkeit (001) durch die Annahme erklären, daß diese Spaltfläche bei Zoisit zickzack verlaufen muß, und zwar parallel den polysynthetisch in »Zwillingsstellung« sich befindenden Epidotflächen (001); durch diese Art Verzahnung wird diese Spaltbarkeit im Zoisit »sehr unvollkommen« und somit schlechter wie diejenige nach (100) (Fig. 1).

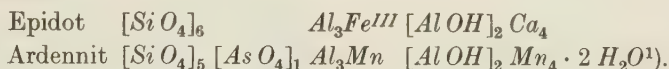
1) Niggli, P., Lehrbuch II. Bornträger, Berlin 1926.

2) Nach Angaben in Hintzes Handbuch unter Berücksichtigung der anderen Aufstellung.

3) Bowen, N. L., Das ternäre System: Diopsid—Forsterit—Silicium-2-oxyd. Z. anorg. allg. Chem. **90** (1915) 1—66.

2. Epidot und Ardennit.

Während Epidot und Zoisit in ihrer chemischen Zusammensetzung nur einen Unterschied im Verhältnis $Fe^{III}:Al$ aufweisen, ist zwischen Epidot und Ardennit ein wesentlicher Unterschied im Wassergehalt vorhanden.



Trotz dieses Unterschiedes in der chemischen Zusammensetzung besteht zwischen Epidot und Ardennit in kristallographischer Hinsicht das gleiche Verhältnis wie zwischen Epidot und Zoisit, nur mit dem Unterschied, daß diesmal die »Verzwilligung« nach der Fläche (001) des Epidot erfolgt, während dies für Zoisit nach (100) geschah (s. o.). In einer früheren Mitteilung wurde Ardennit mit Zoisit verglichen¹⁾; die damalige Umstellung des Ardennit wird den im folgenden dargelegten strukturellen und morphologischen Beziehungen von Ardennit zu Epidot nicht gerecht.

Das Achsenverhältnis des Ardennit ist nach der gebräuchlichen Aufstellung von v. Rath

$$a:b:c = 0,466:1:0,3135 \quad \text{rhomb.}$$

Verf. schlägt eine neue Aufstellung vor, bei welcher gegenüber derjenigen von v. Rath die beiden Achsen b und c vertauscht sind:

$$a:b:c = 1,487:1:3,190.$$

In folgender Tabelle sind die Kantenlängen des Elementarkörpers von Ardennit (in der neuen Aufstellung) denjenigen von Epidot gegenübergestellt:

	Epidot	Ardennit ²⁾
$a =$	8,96	8,72
$b =$	5,63	5,83
$c =$	10,20 Å	18,56 Å
$\beta =$	115° 24'	90°.

c des Ardennit ist analog $2c \cos(\beta - 90^\circ)$ des Epidot (vgl. Fig. 2).

1) Goßner, B., und Strunz, H., Über strukturelle Beziehungen zwischen Phosphaten (Triphylin) und Silikaten (Olivin) und über die chemische Zusammensetzung von Ardennit. Z. Kristallogr. **83** (1932) 415. Die gleiche Summenformel fand F. Zambonini für Ardennit von Piemont; auch dort ist das Verhältnis $Si:(As, V, P) = 5:1$; »Ardennite di Ceres in Val d'Ala (Piemonte)«, Rend. Accad. Lincei. (5) **31**, 1922. I^o sem. Rom.

2) Goßner, B. und Strunz, H., loc. cit., in guter Übereinstimmung mit einer später bekannt gewordenen Arbeit von H. Brasseur, »Données nouvelles sur la Structure de la Dewalquite et Consideration sur sa Composition chimique«, Comptes Rendus du Congrès National des Sciences, Brüssel 1931, S. 1.

$$\begin{array}{ll} \text{Epidot} & 2c \cos(\beta - 90^\circ) = 18,43 \text{ \AA} \\ \text{Ardennit} & c = 18,56 \text{ \AA}. \end{array}$$

Die Übereinstimmung ist hier ebensogut wie zwischen Epidot und Zoisit.

Nach der neuen Aufstellung erhalten die in Goldschmidts Atlas als gesichert angegebenen Flächen folgende neue Symbole:

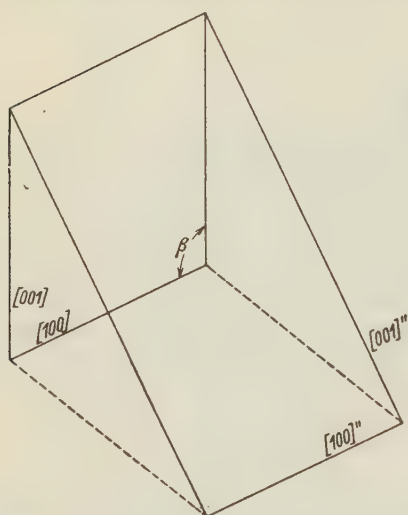


Fig. 2. Elementarkörper von Epidot und Ardennit, Projektion auf (040). [100] und [001] = Kanten des Epidot; [100]'' und [001]'' = Kanten des Ardennit.

v. Rath		neu
100		100
001		010
010		001
320	<i>n</i>	302
110	<i>m</i>	101
350	<i>k</i>	305
120	<i>l</i>	102
104	<i>e</i>	110
111	<i>o</i>	111
323	<i>u</i>	332

Von diesen 10 Flächen des Ardennit gehören 6 zur Zone [010]. Bei Epidot und auch bei Zoisit gehört die Mehrzahl der Flächen ebenfalls dieser Zone an (S. 404). Die wenigen bekannt gewordenen Ardennit-

kristalle sind nach der Achse *b* gestreckt; bei den Zoisitkristallen ist dies gleicherweise der Fall, und bei Epidot kann diese Streckung sogar in extremer Steigerung auftreten. An den Kristallen des Ardennit sind, wie bei Zoisit, meistens nur die Flächen der Hauptzone ausgebildet, während die übrigen Flächen gewöhnlich fehlen. Bei allen drei Mineralien ist fast immer Streifung parallel der Achse *b* wahrzunehmen.

Zwillingsbildung erfolgt bei Epidot nur nach den Flächen (100) und (004). Wenn zwischen Epidot und Ardennit eine bessere Übereinstimmung in der chemischen Zusammensetzung vorhanden wäre, könnte man sich den Ardennit durch eine Art »innere Verzwillingung« nach (004) aus Epidot entstanden denken. Jedenfalls werden die besprochenen Beziehungen zwischen Epidot und Ardennit und zwischen Epidot und Zoisit nicht zufälliger Art sein, sondern in einer gewissen Analogie der Atomanordnung ihre tiefere Ursache haben. Vielleicht sind in der Struktur des Epidot bereits Hohlräume vorhanden, in denen im Ardennit die zusätzlichen H_2O -Moleküle Platz finden können.

Spaltbarkeit:

Epidot	Ardennit
(001) sehr gut	(001) vollkommen
(100) weniger deutlich	(101) deutlich.

Die Spaltbarkeit nach (001) ist bei Ardennit wie bei Epidot sehr gut; beide Flächen sind nach obiger Beziehung einander parallel (Fig. 2). Die Spaltbarkeit nach (100) bei Epidot stimmt mit der Spaltbarkeit nach (101) bei Ardennit der Richtung nach überein, während bei Zoisit, wie wir gesehen haben, eine Spaltbarkeit parallel der »Epidot-Spaltfläche (001)« nicht vorhanden ist. Im Zoisit wären dieser »Epidot-Spaltfläche (001)« keine einfachen Indizes zuzuordnen, wohl aber im Ardennit der analogen »Epidot-Spaltfläche (100)«, nämlich (101):

$$\text{Epidot } \angle (100) / (001) = 64^\circ 36'$$

$$\text{Ardennit } \angle (101) / (001) = 65^\circ 00'1).$$

Als Raumgruppen fanden B. Goßner und seine Mitarbeiter²⁾ für Epidot C_{2h}^2 , für Zoisit V_h^{16} und für Ardennit V_h^{13} . Es sei darauf hingewiesen, daß C_{2h}^2 in V_h^{13} und V_h^{16} als Untergruppe enthalten ist.

Zusatz bei der Korrektur: Kürzlich erschien eine weitere röntgenographische Arbeit über Zoisit von L. Waldbauer und D.C. McCann (Amer. Mineral. 20 (1935) 106—111). Diese Autoren untersuchten durchscheinenden, gestreiften Zoisit von Prägratten in Österreich. Die Röntgenaufnahmen stimmen bei rhombischer Aufstellung mit den von Goßner und Mußgnug beschriebenen überein²⁾. Eine Pulveraufnahme von Zoisit ist fast identisch mit einer solchen von Epidot. Laueaufnahmen in Richtung der *b*-Achse zeigen, daß der untersuchte Zoisitkristall nicht rhombisch ist, sondern entweder aus submikroskopischen monoklinen Zwillingslamellen nach (100) besteht oder einen Mosaikkristall von rhombischem Aussehen darstellt.

Es wäre nun interessant, das Laue diagramm eines Zoisitkristalles zu kennen, der frei von Streifung ist, der also nicht bereits makroskopische Anzeichen von Verzwillingung trägt. Würde dieses Laue diagramm mit dem von Waldbauer und McCann gefundenen übereinstimmen, so wäre noch die Frage offen, ob die Verzwillingung eine statistische ist oder ob sie regelmäßig nach jedem Elementarbereich erfolgt, derart, daß Zoisit in seiner Struktur tatsächlich rhombische Symmetrie besitzen würde.

1) Aus Hintzes Handbuch entnommen unter Berücksichtigung der vorgenommenen Achsentransformation. 2) loc. cit.

Mineralogisches Institut der E. T. H. in Zürich.

Eingegangen den 25. August 1935.

Chemisch-röntgenographische Untersuchung am »blauen Kupferglanz«.

Von Woldemar Kurz in Halle (Saale).

Inhaltsangabe.	Seite
A. Einleitung	408
B. Beobachtungen und Versuche	409
1. Makroskopische und mikroskopische Beobachtungen am »blauen Kupferglanz« verschiedener Vorkommen.	409
a) Butte—Montana S. 410; b) Kennecott—Alaska S. 411; c) Khan— Deutsch-Südwestafrika S. 411; d) Tsumeb—Deutsch-Südwestafrika S. 412; e) Ehlers—Deutsch-Südwestafrika S. 414; f) »Taltal«—Chile S. 414.	
2. Chemische Analysen vom »blauen Kupferglanz« verschiedener Vorkommen	415
3. Lösungsfähigkeit von Covellin in regulärem Kupferglanz .	416
a) Schon vorliegende Ergebnisse S. 416; b) Eigene Versuche S. 417; c) Theoretische Betrachtungen über einen möglichen Lösungseinbau von CuS bzw. Cu_3FeS_4 in das Kupferglanzgitter S. 419.	
4. Röntgenuntersuchung des »blauen Kupferglanzes«	420
a) Allgemeines S. 420; b) Debye-Scherrer-Aufnahmen von α und β Kupferglanz bei erhöhten Temperaturen S. 421; c) Debye-Scherrer- Aufnahmen bei normaler Temperatur S. 422: 1. Besprechung der Kerr- schen Messung S. 422; 2. »Blauer Kupferglanz« Kennecott S. 423; 3. »Blauer Kupferglanz« Tsumeb S. 424; 4. »Blauer Kupferglanz« Butte S. 424; 5. »Blauer Kupferglanz« Khan S. 424; d) Ergebnis der Röntgen- untersuchungen S. 426.	
5. Orientierte Verwachsungen	428
a) Beobachtungen S. 428; b) Gitterbeschreibung S. 428; 1. α -Kupfer- glanz S. 428; 2. Covellin S. 428; 3. Bornit S. 429; 4. Kupferkies S. 430; c) Besprechung der ähnlichen Gitterdimensionen und Atompositionen S. 430.	
C. Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse	433

A. Einleitung.

Bei der Bearbeitung der Kupfererze von Messina—Transvaal wurde zu Vergleichszwecken das Material anderer bei hoher Temperatur gebildeter Kupfererzlagerstätten mit herangezogen. Da die Sammlung des Mineralog. Instituts der Techn. Hochschule Aachen sehr reich an solchen Erzen ist, bestand die Aussicht, einige noch offene Fragen zu klären. Eine besondere Beachtung wurde dem regulären »blauen Kupferglanz« gewidmet, von dem zahlreiche Analysen und Röntgenaufnahmen gemacht wurden. Unter »blauem Kupferglanz« versteht man einen Mischkristall von Cu_2S mit CuS , bei dem der CuS -Gehalt die Umwandlung

der α - in die β -Modifikation verzögert hat. Im Lehrbuch Schneiderhöhn-Ramdohr (16) ist schon die Vermutung ausgesprochen, daß der »blaue Kupferglanz« neben Covellin auch Bornit in Lösung enthält.

Die nachfolgenden Fragen sind im Laufe der Arbeit behandelt worden:

1. Wie groß ist der Lösungsanteil von CuS beim natürlichen »blauen Kupferglanz«?

2. Kann Eisen im »blauen Kupferglanz« nachgewiesen werden und liegt eine Vertretung von Cu durch Fe im Gitter vor, oder ist Bornit in geringer Menge gelöst?

3. Wird durch Erhitzung das Lamellensystem im »lamellaren Kupferglanz« zerstört und verteilt sich der Lösungsanteil gleichmäßig über das ganze Korn?

4. Wie läßt sich der CuS - bzw. Cu_5FeS_4 -Einbau bei Betrachtung des α -Kupferglanzgitters erklären?

5. Läßt sich durch Röntgenaufnahmen die Übereinstimmung des α -Kupferglanzgitters mit dem Gitter des »blauen Kupferglanzes« beweisen?

6. Die Gitterkonstante soll für verschiedene, »blaue Kupferglanze« bestimmt werden.

7. Können Gesetzmäßigkeiten bei orientierten Verwachsungen von α -Kupferglanz mit Covellin und Bornit durch Gitterähnlichkeiten erklärt werden?

8. Lassen sich die beobachteten Gesetzmäßigkeiten bei den orientierten Verwachsungen auch auf die Mineralien Bornit—Kupferkies und Kupferkies—Covellin ausdehnen?

B. Beobachtungen und Versuche.

1. Makroskopische und mikroskopische Beobachtungen am »blauen Kupferglanz«.

»Blauer Kupferglanz« konnte von Prof. P. Ramdohr in Erzen der folgenden Gruben festgestellt werden:

Butte	Montana
Kennecott	Alaska
Khan	Deutsch-Südwestafrika
Tsumeb	Deutsch-Südwestafrika
Ehlers	Deutsch-Südwestafrika
»Taltal«	Chile
Kiruna	Schweden (Geijer)

Diese Kupferglanzvarietät ist verhältnismäßig spät erkannt worden. Sicherlich ist sie auch relativ selten und nur auf einige bei hoher Temperatur gebildete Kupfererzlagerstätten beschränkt. Nicht alle solche Kupfer-

erzlagerstätten brauchen »blauen Kupferglanz« zu führen, wie die Untersuchungen der Messinaerze gezeigt haben.

Im Lehrbuch Schneiderhöhn-Ramdohr (16) ist »blauer Kupferglanz« eingehend beschrieben, so daß im nachfolgenden nur die Beobachtungen an den untersuchten Erzen aufgezählt werden sollen. Der blaue Farbton war an allen Proben schon makroskopisch zu erkennen. Besonders an polierten Flächen kann man ohne Mikroskop den »blauen Kupferglanz« von dem »weißen«, rhombischen Kupferglanz gut unterscheiden. Beim Ausbohren von Untersuchungsmaterial wird die Spaltbarkeit nach (111) deutlich sichtbar. Bei schlechter Politur kann auch rhombischer Kupferglanz unter dem Mikroskop einen blauen Farbton bekommen. Im Lehrbuch Schneiderhöhn-Ramdohr ist darum auf die Art des Polierens von Kupferglanzanschliffen besonders hingewiesen. U. d. M. ist die »lichtgraublaue« Farbe des »blauen Kupferglanzes« nicht zu übersehen, und besonders in Öl ist ein »sattgraublauer« Farbton gut zu erkennen. Unterschiede in der Farbtönung des Blaus sind beim Vergleich von Erzen verschiedener Lagerstätten mit dem Vergleichsokular festzustellen. Zu beachten ist, daß »blauer Kupferglanz« sich schneller verfärbt als rhombischer Kupferglanz, und daß dadurch der Farbton noch dunkler und grauer wird. Die intensivste Blaufärbung zeigte »blauer Kupferglanz« von Tsumeb, wogegen Material von Khan stärker grau ist.

Weiter konnte festgestellt werden, daß »blauer Kupferglanz« nicht in allen Fällen völlig isotrop ist. Eine besondere interessante Beobachtung machte Prof. P. Ramdohr an Erzen der Khan-Grube. In diesem Material zeigte der »blaue Kupferglanz« eine wellenförmig auftretende, ungleichmäßige Blaufärbung, so daß angenommen werden kann, daß die Lösungskomponente in diesem Material nicht gleichmäßig verteilt ist.

a) »Blauer Kupferglanz« von Butte — Montana.

Fig. 1. Im »blauen Kupferglanz« von Butte ist // (111) ein feines Lamellensystem von rhombischem Kupferglanz eingelagert. Beim Zerfall eines Mischkristalls mit den Komponenten $Cu_2S + xCuS + xCu_5FeS_4$ ist der Lösungsanteil in die Füllmasse gegangen. Bornit kann in der Füllmasse als Entmischung beobachtet werden und ist darin // (100) eingelagert. Die blaue Füllmasse zeigt bei stärkster Beleuchtung und $\times N$ in Luft geringe Anisotropie. Die Anisotropie kann durch Spannungen begründet sein, da in der isotropen Füllmasse auch Spaltbarkeit // (111) auftritt.

Neben den schon erwähnten Entmischungsspindeln von Bornit sind auch größere Bornittafeln zu beobachten, die primär orientierte Verwachsungen (gleichfalls // (100)) darstellen. Die rhombischen Kupferglanzlamellen greifen etwas in diese Bornittafeln hinein. Seltener kann auch Bornit beobachtet werden, der nicht orientiert verwachsen ist.

Covellin, der sonst meist als Entmischung im »blauen Kupferglanz« auftritt, ist hier als Entmischung nicht zu beobachten. Das Erz ist aber sehr reich an großen Covellintafeln, die mit dem Kupferglanz nicht orientiert verwachsen sind und als primäre Bildung angesehen werden können. Diese Tafeln sind durch Druckbeanspruchung oft stark verbogen.

b) »Blauer Kupferglanz« von Kennecott — Alaska.

Fig. 2. Das Erz ist sehr reich an »blauem Kupferglanz«, so daß schon makroskopisch der blaue Farbton zu erkennen ist. Spaltbarkeit ist ebenfalls schon deutlich am Handstück zu beobachten und erschwert die Herstellung einer guten Politur. Die großen Partien von »blauem Kupferglanz« sind von einem Saum rhombischen Kupferglanzes umgeben. Die Farbe ist nicht so intensiv blau wie das gleiche Material von Tsumeb und hat bei völliger Isotropie mehr einen graublauen Farbton.

Der »blaue Kupferglanz« wird vom rhombischen Kupferglanz verdrängt, in dem sich Covellin fiederförmig entmischt hat. Seltener kann Covellin auch auf Spaltrissen im »blauen Kupferglanz« auftreten.

In den regulären Kupferglanzpartien sind, wenn auch verhältnismäßig selten, kleine Bornitkörnchen zu beobachten, die als Entmischung gedeutet werden können.

Im rhombischen Kupferglanz tritt »rosagrauer Kupferglanz« auf, der — wie der »blaue Kupferglanz« — relativ grobkörnig ist.

Eine Analyse des blauen Kupferglanzes ergab folgende Werte (Verrechnung s. S. 415):

		I	II
Gew.-Prozente:	<i>Cu</i>	76,16%	76,22%
«	<i>Fe</i>	0,37	0,36
«	<i>S</i>	Rest	Rest
Berechneter	$\left\{ \begin{array}{l} Cu_5FeS_4 \\ CuS \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 3,33\% \\ 23,2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 3,24\% \\ 23,2 \end{array} \right.$
Lösungsanteil	$\left\{ \begin{array}{l} (Cu, Fe)S \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 24,4 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 24,4 \end{array} \right.$

Analyse I und II vom Verfasser.

c) »Blauer Kupferglanz« von Khan.

Fig. 3. Grobkörniger Bornit wird in unregelmäßigen Grenzen von »blauem Kupferglanz« verdrängt. Von Korngrenzen und Sprüngen zerfällt der »blaue Kupferglanz« in rhombischen Kupferglanz, in dem reichlich Covellintafeln // (111) eingelagert sind. Der Covellin braucht nicht nur als Entmischung gedeutet werden, sondern die Bildung kann auch durch Oberflächenprozesse bedingt sein. Dünne Lamellen von rhombischem Kupferglanz sind gleichfalls // (111) im »blauen Kupferglanz« zu beobachten. Diese Lamellen können aber auch zurücktreten und ganz fehlen. Auf den dicken Covellintafeln, deren Außenränder nicht scharf begrenzt sind, kann zahnartig eine Schar jüngerer, kleinerer *CuS*-Tafeln beobachtet werden.

Beim Zerfall des »blauen Kupferglanzes« ist neben rhombischen Kupferglanzlamellen und Covellin auf Spalten stellenweise auch Kupferkies entstanden. Z. T. ist Kupferkies auch orientiert im »blauen Kupferglanz« spindelförmig einge-

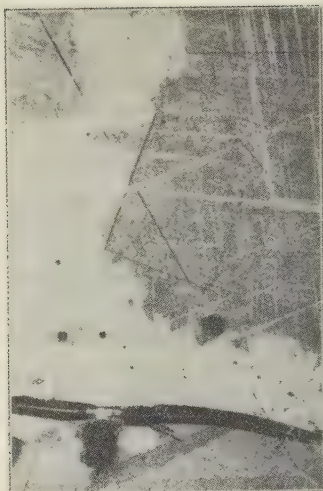


Fig. 1.



Fig. 2.

Fig. 1. Vergr. 120:1, \times Nicol. Butte, Montana.

Isotroper Kupferglanz, in dem rhombische Lamellen // (111) eingelagert sind. Auch körniger, rhombischer Kupferglanz ist zu erkennen. Im regulären, »blauen Kupferglanz« sind feine Bornitspindeln // (100) entmischt. In der Mitte unten ist eine große Bornitspindel und darüber eine durch Druckbeanspruchung verbogene Covellintafel zu beobachten. Die letztere ist nicht orientiert eingelagert.

Fig. 2. Vergr. 225:1, Ölimmersion, \times Nicol. Kennecott, Alaska.

»Blauer Kupferglanz«, in dem Spaltbarkeit // (111) gut zu erkennen ist. Er wird von rhombischem Kupferglanz verdrängt, in dem Covellin nicht orientiert entmischt ist.

lagert. Selten kann Kupferkies auch im Bornit beobachtet werden. Feine Täfelchen und Ovoide von Dyskrasit kommen häufig vor.

Eine Analyse von »blauem Kupferglanz«, der frei von rhombischen Lamellen ist, ergab folgende Werte (Verrechnung s. S. 415):

	I	II
Gew.-Prozente	76,34% Cu	76,84% Cu
»	0,22 Fe	0,18 Fe
»	Rest	Rest
Berechneter Lösungsanteil	$\left\{ \begin{array}{l} 1,98\% \text{ Cu}_5\text{FeS}_4 \\ 22,4 \text{ CuS} \\ 24,0 \text{ (Cu, Fe)S} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,62\% \text{ Cu}_5\text{FeS}_4 \\ 21,0 \text{ CuS} \\ 20,9 \text{ (Cu, Fe)S} \end{array} \right.$

Analyse I und II vom Verfasser.

d) »Blauer Kupferglanz« von Tsumeb.

Das Material entstammt der 16. Sohle der Tsumeb-Mine. Blauer Farbton und Spaltbarkeit sind schon makroskopisch sichtbar. Die einzelnen Körner des ein-

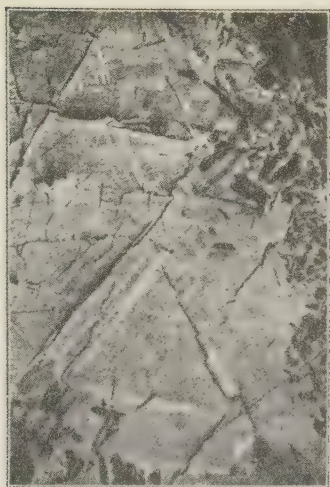


Fig. 3.

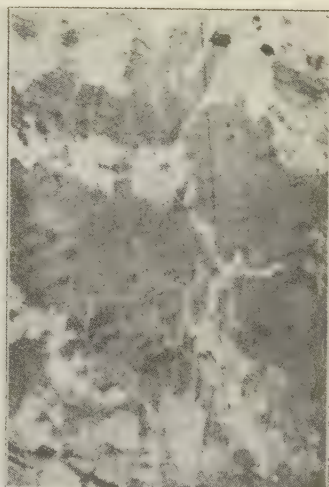


Fig. 4.

Fig. 3. Vergr. 120:1, \times Nicol. Khan-Mine, Deutsch-Südwestafrika.

»Lamellarer Kupferglanz« mit einer Füllmasse von deutlich »blauem Kupferglanz«. Der »blaue Kupferglanz« zerfällt in rhombischen Kupferglanz und Covellin. Die rhombischen Lamellen sind // (111) im »blauen Kupferglanz« eingelagert.

Fig. 4. Vergr. 225:1, Ölimmersion, \times Nicol. »Taltal«, Chile.

»Blauer Kupferglanz«, in dem rhombische Lamellen zu erkennen sind. Die Hauptmasse ist körniger, rhombischer Kupferglanz mit Körnern von »rosagrauem Kupferglanz« und unorientiert eingelagerten Tafeln von Covellin.

wandfrei isotropen Kupferglanzes können über 1 cm groß sein und sind von feinkörnigerem, rhombischem Kupferglanz umgeben. Das Erz war einer Katakklase unterworfen, und die im »blauen Kupferglanz« entstandenen Sprünge sind mit rhombischem Kupferglanz verheilt. Der »blaue Kupferglanz« läuft stärker an als der rhombische Kupferglanz.

Bornit zeigt oft »myrmekitische Verwachsungen« und ist fast nur im rhombischen Kupferglanz zu beobachten. Häufig ist der »blaue Kupferglanz« vom rhombischen Kupferglanz durch einen dünnen Bornitsaum getrennt. Es liegt nahe, den Bornit als Entmischung zu deuten. Zu dieser Annahme berechtigen auch die »myrmekitischen Verwachsungen«. Der Bornit wurde zuerst entlang kristallographischer Ebenen im rhombischen Kupferglanz entmischt und ist dann über die myrmekitische in die körnige Form übergegangen.

Da Bornitkörner meist von rhombischem Kupferglanz umgeben sind, wies Prof. P. Ramdohr auf die Möglichkeit hin, daß in der Umgebung des Bornits der reguläre Kupferglanz beim Absinken der Temperatur unter 91% durch den Kontakt mit dem Bornitgitter leichter in die rhombische Modifikation übergeführt wird.

Der Anschliff ist frei von Covellin, aus der unten angeführten Analyse ist aber

zu folgern, daß etwa 30% CuS vom »blauen Kupferglanz« in Lösung gehalten werden. Es scheint sich demnach Bornit leichter zu entmischen als Covellin.

Das Erz ist verhältnismäßig reich an »rosagrauem Kupferglanz«. Kupferkies ist auf den Bornit beschränkt und hat meist spinelige Form. Der Bornit ist in diesem Fall eine selbständige Bildung und kann als solcher im »blauen Kupferglanz« vorkommen. Der entmischte Bornit ist frei von Kupferkies.

Der »blaue Kupferglanz« ist hier im Vergleich zu anderen Lagerstätten am intensivsten blau gefärbt und frei von rhombischen Lamellen. Eine vom Verfasser durchgeführte Analyse ergab folgende Werte (Verrechnung s. S. 415):

		I	II	III
Gew.-Prozente	<i>Cu</i>	75,51%	75,08%	75,1%
«	<i>Fe</i>	0,14	0,18	
«	<i>S</i>	Rest	Rest	
Berechneter	$\left\{ \begin{array}{l} Cu_5FeS_4 \\ CuS \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,26\% \\ 29,9 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,62\% \\ 32,0 \end{array} \right.$	
Lösungsanteil	$(Cu, Fe)S$	31,0	33,3	35,2%

Analyse I und II vom Verfasser.

Analyse III Moritz, H. N., Jahrb. f. Min. Beil. 67 (1933) 129.

e) »Blauer Kupferglanz« von der Ehlers-Grube bei Aukas.

Die Hauptmasse des Erzes ist ein grobkristalliner, rhombischer Kupferglanz. Das Erz war einer Kataklaste unterworfen, und die entstandenen Sprünge sind später mit Brauneisen verheilt. Reste von Bornit sind zu beobachten, die in unregelmäßigen Formen von »blauem Kupferglanz« verdrängt werden. Dieser »blaue Kupferglanz« ist einwandfrei isotrop und zerfällt von Sprüngen und Rändern in rhombischen Kupferglanz, der // (111) eingelagert ist. Beim Zerfall hat sich Covellin und »rosagrauer Kupferglanz« gebildet. Der letztere kann in verhältnismäßig großen Körnern vorkommen. Der Bornit zeigt lokal »myrmekitische Verwachsungen«, ist einwandfrei anisotrop und läßt Zwillingslamellierung und Felderteilung erkennen.

An weiteren Mineralien konnten große Körner von kataklastischem Enargit, Wittichenit und Malachit festgestellt werden.

f) »Blauer Kupferglanz« von »Taltal«¹⁾, Chile.

Fig. 4. Es liegt ein Turmalinkupfererz vor, in dem neben großen Mengen rhombischen Kupferglanzes auch »blauer Kupferglanz« und Covellin zu beobachten sind. Der »blaue Kupferglanz« zeigt Spaltbarkeit. Stellenweise ist im »blauen Kupferglanz« ein Lamellensystem von weißem, rhombischem Kupferglanz zu beobachten. Der grobkörnige, rhombische Kupferglanz scheint aus dem »blauen Kupferglanz« entstanden zu sein. Nur im rhombischen Kupferglanz ist Covellin vorhanden, der z. T. als Entmischung zu deuten ist. Er ist meist in subparallelen Täfelchen ausgeschieden. Weiterhin sind im rhombischen Kupferglanz seltener Körner von rosagrauem Kupferglanz vorhanden.

1) Die genaue Fundortsbezeichnung ist unsicher. Die bekannten Vorkommen von Guanaco in Taltal kommen nicht in Frage, da sie — im Gegensatz zu dem hier vorliegenden Stück — frei von Turmalin sind. Unser Stück stammt aber gewiß aus Chile.

2. Chemische Analysen von »blauem Kupferglanz« verschiedener Vorkommen¹⁾.

Das für die Analysen verwandte Material wurde mit einer Bohrmaschine, ähnlich wie sie im ersten Teil des Lehrbuches Schneiderhöhn-Ramdohr (16) beschrieben ist, aus den Anschliffen heraus präpariert. Solche Bohreinrichtung erwies sich als notwendig, da mit der Präpariernadel keine genügende Menge von Material gewonnen werden konnte, die unter dem Mikroskop als homogen zu erkennen war. Das durch Bohren gewonnene Analysenmaterial kann aber als mikroskopisch-homogener »blauer Kupferglanz« angesprochen werden. Um fremde Beimengungen zu vermeiden, wurde nur die Mitte einheitlich blauer Partien ausgebohrt. Die zur Verfügung stehende Einwaage war oft sehr gering und betrug bei einzelnen Analysen nur etwa 0,03 g.

Kupfer wurde aus salpetersaurer Lösung elektrolytisch bestimmt. Da verhindert werden mußte, daß der geringe Eisengehalt sich mit dem Kupfer zusammen abscheidet, wurde der Lösung Hydrazinsulfat zugegeben. Eisen wurde, da nur geringe Mengen zu erwarten waren, kolorimetrisch bestimmt. Die Reagentien wurden auf Eisenfreiheit geprüft.

Analysen des »blauen Kupferglanzes« konnten von Erzen der Tsumeb- und Khan-Grube in Deutsch-Südwestafrika und aus Kennecott-Alaska durchgeführt werden. Sie zeigen, daß in den untersuchten Proben der zu berechnende CuS -Gehalt zwischen 21% und 32% liegt. (Tab. I). Ist das Eisen als Bornit im »blauen Kupferglanz« in Lösung, dann würde der Lösungsanteil des Bornits zwischen 1,26% und 3,33% schwanken.

Tabelle I. Analysen von »blauem Kupferglanz«.

Vorkommen	a Gew.% Cu	b Gew.% Fe	c d e Prozentgehalt an:		
			Prozentgehalt an:		
			Cu_5FeS_4	CuS	$(Cu, Fe)S$
1. Khan	76,34	0,22	1,98	22,4	24,0
2. »	76,84	0,18	1,62	21,0	20,9
3. Kennecott	76,16	0,37	3,33	23,2	24,4
4. »	76,22	0,36	3,24	23,2	24,0
5. Tsumeb	75,51	0,14	1,26	20,9	31,0
6. »	75,08	0,18	1,62	32,0	33,3
7. » (Moritz) ²⁾	75,1			35,2	

1) Die Analysen wurden vom Verfasser im Chemischen Institut der Technischen Hochschule Aachen ausgeführt, dem hiermit für die Unterstützung meiner Arbeit der verbindlichste Dank ausgesprochen werden soll.

2) Analyse 1 bis 6 vom Verfasser; Analyse 7 Moritz, H., Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. Beil.-Bd. 67 (1933) 129.

Da die Atomradien von *Cu* und *Fe* fast übereinstimmen, muß auch an eine Vertretung des *Cu* durch *Fe* im Gitter gedacht werden. Die für diesen Fall zu berechnenden Analysen würden Werte zwischen 20,9% und 33,3% für den Lösungsanteil (*Cu, Fe*) *S* ergeben.

Über die Art des Einbaues von *CuS* bzw. von Cu_5FeS_4 in das Gitter des α -Kupferglanzes, ob als feste Lösung oder als feinste Verwachsung, kann aus den Analysen allein keine Entscheidung getroffen werden. Ein Gemisch Kupferglanz-Covellin bzw. Bornit muß die gleichen Analysenwerte ergeben wie eine Lösung. Auf diese Fragen wird in einem späteren Teil dieser Arbeit näher eingegangen.

Der größte Lösungsanteil konnte im »blauen Kupferglanz« von Tsumeb festgestellt werden. Dieses Material ist ja auch deutlich blauer als die übrigen untersuchten Proben.

Die Tabelle bringt unter a und b den Kupfer- und Eisengehalt für »blauen Kupferglanz« verschiedener Lagerstätten. Aus dem Eisengehalt ist unter c der Bornitgehalt berechnet. Nach Abzug des vom Bornit verbrauchten Kupfers wurde unter d der Covellingehalt berechnet. Bei der Berechnung der Spalte e ist der Lösungsanteil von (*Cu, Fe*) *S* berechnet, d. h. Eisen soll nicht als Bornit in Lösung gegangen sein, sondern es soll eine durch die fast gleichen Atomradien bedingte Vertretbarkeit der beiden Elemente *Cu* und *Fe* angenommen werden.

3. Lösungsfähigkeit von Covellin in Kupferglanz.

a) Schon vorliegende Ergebnisse.

Die schon beschriebenen Anschliffbeobachtungen bestätigen sich durch die Versuche von E. Posnjak, E. T. Allen und H. E. Merwin (14) an einer im Laboratorium hergestellten Lösung von Covellin in Kupferglanz. Diese Verfasser haben dabei folgende Feststellungen machen können:

1. Die Anschliffe sind um so dunkler und um so blauer, je mehr Covellin sie gelöst enthalten.
2. Die Brüchigkeit scheint mit der Zunahme des Covellingehalts abzunehmen.
3. Die abgekühlten Schmelzen mit großem Covellinüberschuß zeigten das größte Kristallkorn und waren am meisten von oktaedrischen Spaltflächen durchsetzt.

Im Gegensatz zu der Feststellung der Blaufärbung durch den gelösten Gehalt an Covellin in der erwähnten Arbeit (1915) konnte Bateman (3) diese Farbänderung in einer 1929 veröffentlichten Arbeit nicht — oder doch nur kaum feststellen, trotzdem der Gehalt des Kupferglanzes an *CuS* 10% und mehr betrug.

Der vom Verfasser untersuchte isotrope Kupferglanz ist aber u. d. M. so deutlich blau, daß ein Fehler durch verschiedene Farbbestimmung nicht vorliegen kann.

Man könnte annehmen, daß in dem von Bateman beschriebenen Fall eine Lösung und in dem Material von Posnjak, Allen und Merwin eine submikroskopische Entmischung vorliegt, da zur Farbe des Kupferglanzes dann noch die typische blaue Farbe von Covellin hinzukommt, die als submikroskopische Ent-

mischung nicht selbständig beobachtet werden kann, jedoch eine Summenfarbe ergibt. Gegen diese Annahme spricht aber, daß gerade dann der »blaue Kupferglanz« nicht isotrop sein dürfte. Die Möglichkeit, daß bei der Erhitzung des Batemanschen Kupferglanzes Schwefel abdestilliert ist, und daß überhaupt normaler Kupferglanz vorgelegen hätte, konnte Bateman durch Analysen widerlegen, die zeigten, daß Schwefel das System nicht verläßt. Es ist nicht nachgeprüft, wieviel Covellin in Lösung gegangen war, und die Lösungsmenge braucht zu einer deutlichen Blaufärbung nicht auszureichen zu haben. Weiter kann eine so gleichmäßige Lösungsverteilung eingetreten sein, daß der Anschliff einen gleichmäßigen Farbton angenommen hat. Wenn »weißer« und »blauer« Kupferglanz nicht nebeneinander vorliegen, ist ein genaues Festlegen des Farbtons meist nur mit dem Vergleichsokular möglich. Auffallend »blauer« Kupferglanz hat, wie die besprochenen Analysen gezeigt haben, 20% oder mehr CuS in Lösung. Es ist nicht ausgeschlossen, daß bei der verhältnismäßig kurzen Erhitzungsdauer der Lösungsanteil diesen Prozentsatz nicht erreicht hat.

Durch die Arbeiten von Bateman (l. c.) konnte weiter festgestellt werden, daß rhombischer Kupferglanz schon ab $75^{\circ}C$ geringe Mengen Covellin löst. Mit steigender Temperatur nimmt die Lösungsfähigkeit zu, und nach der Überschreitung des Umwandlungspunktes der β - in die α -Modifikation kann der Lösungsanteil nach Angaben von Bateman etwa 30% betragen. Nach den vom Verfasser durchgeführten Analysenberechnungen kann beim natürlichen »blauen Kupferglanz« der Covellinanteil bis zu mindestens 32% steigen. Posnjak, Allen und Merwin (l. c.) hatten in ihrer Arbeit schon festgestellt, daß beim Absinken der Temperatur unter den Umwandlungspunkt die reguläre Modifikation erhalten bleibt, sofern der Lösungsanteil 7 bis 8% CuS überschreitet.

Auch eine Entmischung konnte durch langsame Unterkühlung nachgewiesen werden (Bateman 4). Covellin war durch Erhitzung auf $75^{\circ}C$ im Kupferglanz in Lösung gebracht. Das Material wurde langsam abgekühlt — alle 12 Stunden um $\frac{3}{4}^{\circ}C$ — bis eine Temperatur von $66^{\circ}C$ erreicht wurde. Nach dem Abkühlungsvorgang konnten einwandfrei Covellin-Leisten beobachtet werden, die nicht an den Stellen erschienen, von denen der Covellin in Lösung gegangen war.

Die beschriebenen Entmischungen sind von Verdrängungen durch folgendes Merkmal zu unterscheiden. Im Gegensatz zu Verdrängungen durchschneiden sich die einzelnen Covellinnadeln nicht, sondern verzweigen sich dort, wo sie in die Nähe einer schon vorhandenen Covellinleiste kommen, da in diesem Gebiet der zum Aufbau nötige Covellin schon bei der Bildung der älteren Entmischungsleiste verbraucht wurde. Diese Beobachtung ist schon in der Arbeit von P. Geijer (6) beschrieben.

b) Eigene Versuche.

Lösungsversuche, wie sie Bateman an Erzen von Kennecott durchgeführt hat, wurden vom Verfasser an Erzen der Khan-Grube ausgeführt und sind im Nachfolgenden beschrieben.

Das Material (Fig. 3) war ein deutlich »blauer, isotroper Kupferglanz«, der aber schon ein Lamellensystem von rhombischem Kupferglanz zeigt. Dieser reguläre Kupferglanz verdrängt Bornit in unregelmäßigen Grenzen, und zerfällt an Korngrenzen und von Sprüngen

aus in β -Kupferglanz und Covellin. Der Covellin ist im rhombischen Kupferglanz // (111) eingelagert. Die dünnen Covellintafeln dringen nicht bis in den »blauen Kupferglanz« vor. (Genaue Beschreibung vgl. S. 411.)

Die Anschliffe wurden in einer Viertelstunde bis auf 200° C erhitzt und eine weitere Viertelstunde auf dieser Temperatur gehalten.

Wie auch Bateman (l. c.) bei seinen Versuchen feststellen konnte, tritt eine vollständige Lösung des Covellins in Kupferglanz an der Oberfläche ein. Die frühere Lage der Covellinleisten ist nur noch an einem deutlichen Relief zu erkennen, das an den gleichen Stellen, wo die Covellinleisten verschwunden sind, entstanden ist. Beim Lösungsvorgang ist also eine Volumenvermehrung eingetreten.

Da das spezifische Volumen von Kupferglanz 0,1728 und von Covellin 0,2135 beträgt, ist bei dem Lösungsvorgang eigentlich eine Volumenverminderung zu erwarten. Weiterhin hält Bateman eine Volumenverminderung für begründet, da er annimmt, daß 2 Moleküle Covellin nötig sind, um 1 Molekül Kupferglanz zu bilden. Die Umwandlung soll also nach der Formel: $2CuS = Cu_2S + S$ vor sich gehen. Wenn diese Annahme richtig ist, müßte der Überschuß an Schwefel mit in das Kupferglanzgitter eingebaut werden, da Analysen gezeigt haben, daß Schwefel das System nicht verläßt.

Die rhombischen Lamellen im »blauen Kupferglanz« sind durch die Erhitzung vollständig verschwunden. Der Kupferglanz war nach der Erhitzung über den ganzen Schliff gleichmäßig gefärbt. Auch die rhombischen Partien mit Covellin, zeigen keinen Farbunterschied gegen den primär »blauen Kupferglanz«. Der Schliff läßt nach der Erhitzung eine deutliche Spaltbarkeit // (111) erkennen.

Nach kräftigem Überpolieren kamen die Covellinleisten wieder zum Vorschein, dagegen konnten die Lamellen nicht wieder beobachtet werden. Auch der rhombische, körnige Kupferglanz war nach dem Überpolieren durch keinen Farbunterschied mehr von dem »blauen Kupferglanz« zu unterscheiden. Im Anschliff konnte nur einheitlich gefärbter »blauer Kupferglanz« festgestellt werden, der isotrop war.

Durch die Erhitzung war also in dem Material das Lamellensystem wieder aufgelöst und die rhombischen, feinkörnigen Partien gleichfalls in »blauen Kupferglanz« übergeführt. Soweit der gleichmäßige, blaue Farbton den Rückschluß erlaubt, kann man annehmen, daß schon in der kurzen Versuchszeit der Lösungsanteil über den Schliff gleichmäßig verteilt wurde.

c) Theoretische Betrachtungen über einen möglichen Lösungseinbau von CuS bzw. Cu_5FeS_4 in das Gitter des α -Kupferglanzes.

Eine Beschreibung des von T. Barth (2) bestimmten Antifluoritgitters des regulären Kupferglanzes folgt in einem späteren Teil dieser Arbeit. (Siehe Seite 428). Legt man den Nullpunkt in die Metallatome, so sind beim Antifluoritgitter 4 Hohlräume in Tetraederanordnung zu erkennen, die in Negativstellung zu einem Schwefeltetraeder liegen. Es sind dies die Zentren eines Kupferwürfels, dessen Kantenlänge $a_w/2$ beträgt. Aus dem Atomradius des Kupfers ist der Raum zu berechnen, der für eine Atombesetzung noch in Frage kommt. Der Atomradius der beteiligten Elemente beträgt:

<i>Cu</i>	1,27 Å
<i>Fe</i>	1,26
<i>S</i>	1,04

Mithin ist in dem Kupferwürfel theoretisch ein freier Raum mit dem Radius von 1,14 Å vorhanden, in den sich Schwefel ohne Deformation einbauen läßt. Auch die Radien von *Cu* und *Fe* sind nur um 11,1% zu groß — werden also beim Einbau eine geringe Gitterdehnung hervorrufen.

Für α -Kupferglanz beträgt die Zahl der Moleküle im Gitter $Z = 4$. Am Elementarwürfel sind also 8 *Cu*- und 4 *S*-Atome beteiligt. Diese 12 Atome können, wenn der freie Raum verbraucht wird, 4 Atome in Lösung nehmen. 4 Cu_2S lösen demnach durch Einbau in freie Gitterpositionen maximal 2 CuS . Nimmt das Gitter nur Bornit auf, dann würden 10 Cu_2S ein Bornitmolekül einbauen können. Für Covellin würde also die maximale Lösungsfähigkeit 30,34 Gew.% und für Bornit 31,53 Gew.% betragen. Das in der Natur beobachtete Maximum für die Covellinlösungsfähigkeit des α -Kupferglanzes beträgt etwa 30%. Eine Analyse von Material, bei dem ein vollständiger Einbau von CuS stattgefunden hat, würde für *Cu* den Wert 76,77% ergeben. Wird nur Bornit in alle freien Gitterpositionen eingebaut, dann errechnet sich für *Cu* der Wert zu 75,88% und für *Fe* der Wert 2,67%. Dabei wird immer vorausgesetzt, daß der Lösungsvorgang wirklich in der angenommenen Weise vonstatten gegangen ist.

Die Lösungskomponente würde ohne wesentliche Volumenvermehrung im Kupferglanz verschwinden. Wenn der Lösungsvorgang in der beschriebenen Art vor sich geht, können also nicht mehr als 4 Atome pro Elementarzelle in Lösung genommen werden. Es liegt demnach eine beschränkte Lösungsfähigkeit von etwa 30% CuS vor, die auch durch Versuche nachgewiesen werden konnte.

Ein Übergang von Covellin in Kupferglanz wäre auch denkbar, wenn man annimmt, daß 8 CuS sich in $4 \text{Cu}_2\text{S} + 4 \text{S}$ umbauen, und daß diese 4 überzähligen S-Atome sich in die 4 freien Gitterpositionen einbauen. Das heißt also gewissermaßen Umbau des Covellingitters ohne stoffliche Änderung in ein Kupferglanzgitter von CuS . Beim Umbau von Bornit in Kupferglanz würden $2 \text{Cu}_5\text{FeS}_4$ sich in $5 \text{Cu}_2\text{S} + 2 \text{Fe} + 3 \text{S}$ zerlegen. Im letzten Falle müßte neben Schwefel noch Eisen in das reguläre Kupferglanzgitter eingebaut werden. Der beschriebene Umbau von Covellin oder Bornit wäre allerdings kein reiner Lösungsvorgang mehr. Es würde gleichfalls eine Volumenverminderung eintreten, da für den Fall Bornit aus einem Elementarwürfel Bornit fünf Elementarwürfel Kupferglanz entstehen. (a_w Bornit = 10,91 Å, a_w Kupferglanz = 5,56 Å).

Verfasser hält den Umbau von Covellin oder Bornit für unwahrscheinlicher, da dann keine begrenzte Lösungsfähigkeit begründet wäre. Die Versuche haben auch gezeigt, daß beim Erhitzen Covellin nur verschwindet, wenn er im Kontakt mit Kupferglanz vorkommt.

Der in allen veröffentlichten Kupferglanzanalysen (Doelter, 5) immer gefundene Überschuß an Schwefel wird sich gleichfalls auf die freien Gitterpositionen in Kupferglanz verteilen.

Die besprochenen Analysen ließen eine eindeutige Erklärung über die Art des Lösungseinbaues nicht zu. Aus den später zu besprechenden Röntgenuntersuchungen ist aber zu ersehen, daß der im »blauen Kupferglanz« durch die Analysen nachgewiesene Covellingehalt nicht als submikroskopischer, kristalliner Bestandteil vorliegt, sondern in das Gitter eingebaut ist. Die Art des Übergangs in das reine α -Kupferglanzgitter ist natürlich nicht zu erkennen.

Aus den Analysen ist zu entnehmen, daß Covellin und Bornit gleichzeitig gelöst werden können. Dabei scheint Bornit in wesentlich geringeren Mengen in Lösung zu gehen und sich auch leichter wieder zu entmischen.

4. Röntgenographische Untersuchungen des »blauen Kupferglanzes«.

a) Allgemeines.

Es ist verhältnismäßig schwierig, gute Röntgenaufnahmen vom »blauen Kupferglanz« zu bekommen. Die einzige röntgenographische Untersuchung ist von Kerr in einer Arbeit von A. Bateman und S. G. Lasky (4) am »blauen Kupferglanz« von Kennecott durchgeführt. Kerr betont, daß es ihm nicht möglich war, alle Interferenzen gleichzeitig auf einem Film zu erhalten. Seine Messungen sollen in einem späteren Teil dieser Arbeit noch besprochen werden.

Die Röntgenaufnahmen des Verfassers sollen beweisen, daß beim »blauen Kupferglanz« wirklich das Gitter des regulären Kupferglanzes vorliegt. Auch die Gitterdimension für »blauen Kupferglanz« verschiedener Vorkommen wird berechnet. Die Aufnahmen sollen weiter klären, ob der durch Analysen festgestellte Lösungsgehalt sich in das Gitter des regulären Kupferglanzes eingebaut hat, oder ob er als submikroskopische Entmischung vorliegt. Es wurde dabei nicht übersehen, daß u. U. zwei bis drei Prozent kristalline Fremdschubstanz im Röntgenogramm nicht nachzuweisen sind.

Aufnahmen, die bei Temperaturen bis zu 200° C durchgeführt wurden, sollten beim »blauen Kupferglanz« zeigen, ob sich die Gitterdimension durch Temperaturerhöhung ändert. Auch vom rhombischen Kupferglanz wurden Röntgenaufnahmen bei Temperatursteigerung bis zu 200° C ausgeführt.

b) Debye-Scherrer-Aufnahmen von α - und β -Kupferglanz bei erhöhten Temperaturen¹⁾.

Die Bestimmung der Gitterdimension für α -Kupferglanz ist von T. Barth (2) bei einer Temperatur von 200° C ausgeführt. Bei dieser Temperatur konnte a_w zu 5,59 Å berechnet werden. In einem späteren Teil der vorliegenden Arbeit konnte für natürlichen, regulären »blauen Kupferglanz« bei normaler Temperatur der Wert für die Gitterkonstante mit 5,55 Å bzw. 5,56 Å angegeben werden.

Verfasser machte von »blauem Kupferglanz« aus Tsumeb und rhombischem Kupferglanz aus Messina Debye-Scherrer-Aufnahmen, bei denen die Temperatur von 20° C auf jeweils 100° C, 125° C, 150° C und 200° C erhöht wurde. Die Aufnahmezeit betrug für jede Aufnahme eine halbe Stunde, so daß das Material bei der letzten Aufnahme 2 Stunden einer Temperatur von über 91° C ausgesetzt war.

Am »blauen Kupferglanz« konnte bei der Erhitzung keine meßbare Gitterdehnung festgestellt werden.

Der rhombische Kupferglanz behielt auch bei der erhöhten Temperatur sein rhombisches Gitter bei, und es waren gleichfalls keine Differenzen in den abzulesenden Winkelwerten zu erkennen. Es ist besonders verwunderlich, daß der hier untersuchte rhombische Kupferglanz nach dem Überschreiten des Umwandlungspunktes (91° C) nicht in die bei höherer Temperatur beständige reguläre Modifikation überging, da Bateman (4) bei seinen Versuchen folgende Feststellung machen konnte:

1) Diese Aufnahmen bei erhöhter Temperatur wurden im Eisenhüttenmännischen Institut der Technischen Hochschule in Aachen durchgeführt, dem hiermit für die Unterstützung meiner Arbeit der beste Dank ausgesprochen werden soll.

»However, when this specimen (Kennecott-Alaska) was reheated for one hour at 400° C, the orthorhombic Chalcocite became changed to isometric. Orthorhombic Chalcocite specimens from Butte and Bristol were examined immediately upon removal from the oven, and while still hot were seen to be isometric but, after cooling, the Chalcocite again passed to the orthorhombic form.«

Es ist dem Verf. nicht möglich, eine Erklärung für die ausgebliebene Umwandlung der β - in die α -Modifikation anzugeben. Aus technischen Gründen war es leider nicht möglich, die Erhitzungsversuche zu wiederholen.

c) Debye-Scherrer-Aufnahmen von »blauem Kupferglanz« bei normaler Temperatur.

1. Besprechung der Kerrschen Messung.

Wie schon erwähnt ist die einzige röntgenographische Untersuchung des »blauen Kupferglanzes« (Kennecott) von Kerr durchgeführt und in der Arbeit von Alan

Tabelle II. »Blauer Kupferglanz« von Kennecott.

Cu-K-Strahlung, $2r = 57,3$ mm, Belichtung 1^h , 22 kV, 19 MA.

Nr.	Messung: Kerr ¹⁾			Messung: Verfasser				Bemerkungen
	Ebenen- zwischen- raum	Intensität		ΣH^2	Indizes	Ebenen- zwischen- raum	Inten- sität	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	3,93	diffus	diffus					Verbotene Linie
2	3,22	f	2	3	(111)	3,210	3	
3	2,88	m	4	4	(200)	2,780	4	
4	2,41	ff	1	8 β	(220) β			
5	1,975	sss	10	8 α	(220) α	1,966	10	
6	1,880	f	2					Verbotene Linie (β Kupferglanz)
7	1,765	f	2					Verbotene Linie (Covellin)
8	1,685	m	4	11	(311)	1,677	2	
9	1,516	f	2	12	(222)	—	0	Berechnete Inten- sität n. Barth 1
10	1,445	ff	1	16	(400)	1,390	1	Übereinstimmung ungenau
11	—		0	19	(133)	—	0	Berechnete Intensi- tät n. Barth 0,5
12	1,335	ff	1	20	(420)	1,244	1	Übereinstimmung ungenau
13	1,140	m	4	24	(422)	1,135	2	
14	1,076	ff	1	27	(511) (333)	1,070	1	
15	0,977	ff	1	32	(440)	0,983	1	
16	0,938	ff	1	35	(531)	0,940	1	

1) Bateman, A., and Lasky, S. G., Econ. Geol. 27 (1932) 52.

M. Bateman und S. G. Lasky (4) veröffentlicht. Dem Verfasser lag gleichfalls Material dieser Lagerstätte vor, welches von Prof. A. Bateman freundlicherweise an Prof. P. Ramdohr geschenkt war.

In Tabelle II ist die Kerrsche Messung mit der Messung des Verfassers verglichen, und es ist zu erkennen, daß die von Kerr angegebenen Interferenzen 1, 6 und 7 für regulären Kupferglanz verbotene Linien darstellen. Linie 6 entspricht einer Beimengung von β -Kupferglanz, der an der gleichen Stelle die Linie mit der größten Intensität aufweist. Linie 7 gehört dem Covellin an, von dem eine Hauptlinie an der gleichen Stelle liegt. Für die Linie 1 gibt Kerr einen Ebenenzwischenraum von $3,93 \text{ \AA}$ an. Das würde einem Winkelwert von $11,4^\circ$ entsprechen. Der Wert wurde auch von mir im »blauen Kupferglanz« von Kennecott zu $11,39^\circ$ beobachtet. (Siehe S. 424, Tab. III.) Die Linie war recht schwach, aber scharf. In der Kerrschen Arbeit wird betont, daß diese Linie diffus auftrat, und daß sie von ihm fast an der gleichen Stelle auch beim β -Kupferglanz und Covellin gemessen wurde. Es wird die Vermutung ausgesprochen, daß sie dem rhombischen Schwefel zuzuschreiben ist, der in der gleichen Gegend eine starke Doppellinie aufweist.

Eine diffuse Linie konnte bei den Aufnahmen der aufgezählten Mineralien vom Verfasser nicht festgestellt werden. Auch in der Arbeit von H. S. Roberts und C. J. Ksanda (15) ist bei der röntgenographischen Untersuchung des Covellins diese Linie nicht angeführt. Verfasser hält auch das Vorhandensein von gediegenem Schwefel, wie die Besprechungen des Lösungsvorgangs beim regulären Kupferglanz gezeigt haben, für unwahrscheinlich, doch kann eine Deutung nicht gebracht werden.

Es kann angenommen werden, daß die Werte von Kerr nicht durch Eichung gesichert sind, da anderenfalls die in der Tab. II auftretende Differenzen der Interferenzen 10 und 12 zu groß sind. Da Kerr weiter betont, daß es nicht möglich war, mehr als 11 Interferenzen auf einem Film zu registrieren, werden die Ebenenzwischenräume auf zwei Filmen bestimmt sein, wodurch der Ungenauigkeitsgrad erhöht wird.

2. Röntgenographische Untersuchung des »blauen Kupferglanzes« von Kennecott.

Bei den röntgenographischen Untersuchungen des Verfassers wird, wie schon erwähnt, ähnliches Material vorgelegen haben, wie es auch in der besprochenen Untersuchung von Kerr bearbeitet ist.

Die vom Verfasser gemessenen Werte sind in der Tabelle III aufgeführt, in der gleichzeitig eine Deutung der Fremdlinien gebracht wird. Es braucht darum nur kurz auf einzelne Werte eingegangen werden. Linie 1 stimmt mit der von Kerr beobachteten Linie 1 überein. Von einer Deutung muß abgesehen werden. Linie 3 entspricht einer Interferenz der Ebene (111) und trat mit der Intensität 2 auf. Dieser Wert fehlt bei der Messung von Barth (2). Die Interferenz dieser Ebene konnte gleichfalls bei dem noch zu besprechenden »blauen Kupferglanz« von Butte und von Tsumeb registriert werden.

Aus den gemessenen Interferenzen ist als Gitterkonstante $a_w = 5,651 \text{ \AA}$ berechnet. Diese liegt um $0,52 \%$ unter dem von Barth bestimmten Wert. Als Fremdschubstanz konnte Covellin und β -Kupferglanz erkannt werden. Wie auch die Aufnahme von Kerr zeigte, ist eine vollständige Trennung dieser Mineralien vom »blauen Kupferglanz« nicht möglich. Doch ist die Intensität der Covellinlinie viel niedriger als es bei Annahme einer mechanischen Beimengung von etwa $24\% \text{ CuS}$ zu erwarten wäre.

Tabelle III. »Blauer Kupferglanz« von Kennecott-Alaska.
 $a_w = 5,561 \text{ \AA}$.

Cu-K-Strahlung, $2r = 57,3 \text{ mm}$, Belichtung 1^h , 22 kV, 19 MA.

Nr.	Inten- sität	$\theta/2$ korrigiert	α - Kupfer- glanz	Indizes	β - Kupfer- glanz	Covellin	Undeutbare Fremdlinien
1	2	3	4	5	6	7	8
1	1-	11,39					11,39
2	1-	12,39				12,39	
3	2	13,94	13,94	(111)			
4	4	16,04	16,04	(200)			
5	1-	17,46					17,46
6	2	20,70	20,70	(220) β			
7	10	23,15	23,15	(220) α			
8	1	24,31			24,31		
9	1	25,78				25,78	
10	2	27,55	27,55	(311)			
11	1-	32,12				32,12	
12	1-	33,03			33,03		
13	1-	33,54	33,54	(400)			
14	1-	35,95			35,95		
15	1-	38,10	38,10	(420)			
16	2	42,89	42,89	(422)			
17	1	45,93	45,93	(511) (333)			
18	1-	48,41					48,41
19	1-	49,88					49,88
20	1-	51,46	51,46	(440)			

3. Röntgenographische Untersuchungen des »blauen Kupferglanzes« von Tsumeb.

Das untersuchte Material ist auf S. 412 genauer beschrieben. Die gemessenen Interferenzen und ihre Deutung sind in die Tab. IV eingetragen. β -Kupferglanz und Covellin konnten als geringe Beimengung festgestellt werden. Die zu $5,551 \text{ \AA}$ berechnete Gitterkonstante liegt um 0,2% unter den Werten, die für »blauen Kupferglanz« von Butte, Khan und Kennecott bestimmt wurden und um 0,7% unter dem von Barth berechneten Wert.

4. Röntgenographische Untersuchung des »blauen Kupferglanzes« von Butte.

Wie Fig. 1 erkennen läßt, ist es unmöglich aus einem Anschliff Untersuchungsmaterial herauszubohren, das vollkommen frei von β -Kupferglanz und Bornit ist. Die Tab. V läßt neben diesem Fremdsubstanzen auch noch Covellin erkennen. Die Gitterkonstante konnte zu $5,562 \text{ \AA}$ berechnet werden. Die Differenz gegen den von Barth bestimmten Wert beträgt 0,50%.

5. Röntgenographische Untersuchung des »blauen Kupferglanzes« von Khan.

(Siehe Tabelle VI.) Der zur Untersuchung verwandte »blaue Kupferglanz« war frei von rhombischen Lamellen. (Eine genaue Materialbeschreibung vgl. S. 411.) Bis auf eine Fremddlinie, die nicht einwandfrei gedeutet werden konnte, war die Probe

Tabelle IV. »Blauer Kupferglanz« von Tsumeb. $a_w = 5,551 \text{ \AA}$.Cu-K-Strahlung, $2r = 57,3 \text{ mm}$, Belichtung 1^h , 22 kV, 19 MA.

Nr.	Inten- sität	$\vartheta/2$ korrigiert	α - Kupfer- glanz	Indizes	β - Kupfer- glanz	Covellin	Undeutbare Fremdlinien
1	2	3	4	5	6	7	8
1	1	13,90	13,90	(111)			
2	1	14,76				14,76	
3	2	16,01	16,01	(200)			
4	1	20,83	20,83	(220) β			
5	10	23,16	23,16	(220) α			
6	2	24,36			24,36		
7	2	27,31	27,31	(311)			
8	1	33,51	33,51	(400)			
9	1	36,00					36,00
10	1-	38,20	38,20	(420)			
11	1-	42,00					42,00
12	2	42,80	42,80	(422)			
13	2-	46,11	46,11	(511) (333)			
14	2	47,00					47,00
15	1	50,60	50,60	(440)			

Tabelle V. »Blauer Kupferglanz« von Butte. $a_w = 5,562 \text{ \AA}$.Cu-K-Strahlung, $2r = 57,3 \text{ mm}$, Belichtung 1^h , 22 kV, 19 MA.

Nr.	Inten- sität	$\vartheta/2$ korrigiert	α - Kupfer- glanz	Indizes	β - Kupfer- glanz	Covellin	Bornit	Fremd- linien
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	1	12,45				12,45		
2	1	13,90	13,90	(111)				
3	1	14,64				14,64		
4	2	16,05	16,05	(200)				
5	1	16,65						16,65
6	1	17,86					17,86	
7	2	20,63	20,63	$\beta(220)$				
8	1	21,80				21,80		
9	10	23,05	23,05	$\alpha(220)$				
10	3	24,19			24,19			
11	1	25,73				25,73		
12	5	27,26	27,26	(311)				
13	1-	30,49					30,49	
14	1	33,61	33,61	(400)				
15	2	37,05	37,05	(420)				
16	4	42,65	43,65	(422)				
17	1-	43,34					43,34	
18	1	45,96	45,96	(511) (333)				
19	3	52,21	52,21	(440)				
20	1	53,79	53,79	(531)				

frei von Fremdschubstanz. Die Interferenzen zu den Ebenen (111) und (511) bzw. (333) konnten nicht eindeutig bestimmt werden, da die beobachtete Intensität zu schwach war. Auch die Interferenz zur Ebene (531) konnte nicht abgelesen werden, da sie von Eichsubstanz überdeckt wird.

Der für die Gitterkonstante berechnete Wert beträgt 5,565 Å und liegt um 0,45% unter dem Barthschen Wert.

Tabelle VI. »Blauer Kupferglanz« von Khan. $a_w = 5,565$ Å.

Cu-K-Strahlung, $2r = 57,3$ mm, Belichtung 1^h, 22 kV, 19 MA.

Nr.	Inten- sität	$\theta/2$ korrigiert	α - Kupferglanz	Indizes	Undeutbare Fremdlinien
1	2	3	4	5	6
1	1	14,22			14,22
2	2	16,14	16,14	(200)	
3	10	23,12	23,12	(220)	
4	3	27,69	27,69	(311)	
5	1	33,06	33,06	(400)	
6	1	37,98	37,98	(420)	
7	2	42,83	42,83	(422)	
8	1	51,37	51,37	(440)	

d) Ergebnis der Röntgenuntersuchungen.

Die Röntgenuntersuchungen haben gezeigt, daß der »blaue Kupferglanz« gleichfalls das von T. Barth (l. c.) bestimmte Gitter des regulären Kupferglanzes besitzt, und zwar bei Temperaturen, die wesentlich unter dem Umwandlungspunkt der α - in die β -Modifikation liegen. Der »blaue Kupferglanz« kann also mit Recht als unterkühlter regulärer Kupferglanz angesehen werden.

Nachfolgende Tabelle bringt die Gitterkonstanten für natürlichen »blauen Kupferglanz« der untersuchten Lagerstätten:

	a_w	Differenz gegen den Barthschen Wert
Tsumeb	5,551 Å	0,70%
Kennecott	5,561	0,52
Butte	5,562	0,50
Khan	5,565	0,45

Die schon besprochenen Analysen haben gezeigt, daß der zu errechnende Lösungsanteil von $(Cu, Fe)S$ bzw. von $CuS + Cu_5FeS_4$ im regulären Kupferglanz bis $\sim 33\%$ betragen kann. Dieser Wert wurde beim »blauen Kupferglanz« von Tsumeb erreicht. Der Lösungsanteil des untersuchten Materials der anderen Lagerstätten liegt bei etwa 24%.

In den Röntgenogrammen konnten als selbständige kristalline Beimengungen zum »blauen Kupferglanz« Covellin, Bornit und β -Kupferglanz festgestellt werden. Diese Fremdsubstanzen konnten durch ihre Hauptinterferenzen nachgewiesen werden. Die Covellininterferenz kann nicht auf den aus den Analysen errechneten Lösungsanteil von über 24% CuS zurückgeführt werden, da ein solcher Prozentsatz Fremdsubstanz neben den α -Kupferglanzinterferenzen ein deutliches Covellinröntgenogramm zeigen würde. Beim Bornit und β -Kupferglanz kann es sich um submikroskopische Entmischungen oder um Beimengungen handeln, die beim Ausbohren trotz aller Vorsicht mit in die Probe gekommen sind.

In Tab. VII sind die bei den Debye-Scherrer-Aufnahmen gemessenen Winkelwerte für »blauen Kupferglanz« verschiedener Lagerstätten, sowie die von Barth (l. c.) bestimmten Werte zusammengestellt. Zusätzlich zu den von Barth bestimmten Werten konnte die Interferenz zur Ebene (411) beobachtet werden. Die Interferenzen der Ebenen (440) und (531) sind durch Eichsubstanz bzw. durch die Schwärzung des Films in dieser Gegend nur ungenau abzulesen und sind bei der Berechnung der Gitterdimensionen nicht berücksichtigt.

Tabelle VII.

Nr.	Indizes ΣH^2			α - Kupfer- glanz nach Barth		»Blauer Kupferglanz« von								Bemerkungen
						Butte $a_w = 5,562 \text{ \AA}$		Khan $a_w = 5,565$		Kennecott $a_w = 5,561$		Tsumeb $a_w = 5,551$		
						Inten- sität	$\phi/2$ kor- rigiert	Inten- sität	$\phi/2$ kor- rigiert	Inten- sität	$\phi/2$ kor- rigiert	Inten- sität	$\phi/2$ kor- rigiert	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
1	(111)	3	0	—	1	13,90	0	—	2	13,94	1	13,90	Von Barth nicht ge- messen	
2	(200)	4	2	15,92	2	16,05	2	16,14	4	16,04	2	16,01		
3	(220) β	8β	0	—	2	20,63	0	—	2	20,70	1	20,83		
4	(220) α	8α	10	22,90	10	23,05	10	23,12	10	23,15	10	23,16		
5	(311)	11	3	27,19	5	27,26	3	27,69	2	27,55	2	27,31		
6	(222)	12	0	—	0	—	0	—	0	—	0	—	Berechnete Intensität 1	
7	(400)	16	3	33,25	1	33,61	1	33,06	1	33,54	2	33,51		
8	(133)	19	0	—	0	—	0	—	0	—	0	—	Berechnete Intensität 0,5	
9	(420)	20	3	37,95	2	38,05	1	37,98	1	38,10	1	38,20		
10	(422)													
	(511)	24	5	42,57	4	42,65	2	42,83	2	42,89	2	42,80		
11	(333)	27	2	45,75	1	45,96	0	—	1	45,93	2	46,11		
12	(440)	32	3	51,11	3	52,21	1	51,37	1	51,46	1	50,60	Durch Eich- substanz und Film- schwärzung ungenau	
13	(531)	35	4	54,38	1	53,79	0	—	0	—	0	—		

5. Orientierte Verwachsungen.

a) Beobachtungen.

Im »blauen«, regulären Kupferglanz können häufig orientierte Verwachsungen mit β -Kupferglanz, Covellin und Bornit beobachtet werden. Bis auf β -Kupferglanz, dessen Gitter noch nicht gedeutet ist, kann man die Gesetzmäßigkeit gittermäßig erklären. Auch die Gesetzmäßigkeit orientierter Verwachsungen von Bornit mit Kupferkies und von Kupferkies mit Covellin ist durch Gitterähnlichkeit begründet.

Bei Zusammenstellung der Beobachtungen am »blauen Kupferglanz« der verschiedenen Vorkommen ist auf diese Gesetzmäßigkeit schon hingewiesen. Dabei konnte festgestellt werden, daß mit »blauem Kupferglanz« β -Kupferglanz und Covellin // (111), Bornit meist // einer (100)-Ebene und seltener // (111) verwächst. Bei der orientierten Verwachsung von α -Kupferglanz — Covellin fällt die dreizählige Achse des α -Kupferglanzes mit der c -Achse des Covellins zusammen. Mit Bornit verwächst Kupferkies // (100) und mit Kupferkies verwächst Covellin // (112) des Kupferkieses. Bei der Gitterbesprechung des Kupferkieses wird gezeigt, daß auch für Kupferkies die dreizählige Achse mit der c -Achse des Covellins zusammenfällt, wenn man beim Kupferkies reguläre Dimensionen annimmt, d. h. wenn man die c -Achse um die Hälfte verkürzt. Vor der eigentlichen Besprechung der äquidistanten Atomlagen sollen die beteiligten Gitter kurz erläutert werden.

b) Gitterbeschreibung.

1. Regulärer Kupferglanz.

Das Gitter des regulären Kupferglanzes ist von T. Barth bestimmt (2). Die Barthsche Messung ergab, daß beim α -Kupferglanz die Struktur des Antifluoritgitters vorliegt. Barth konnte die Gitterdimension zu 5,59 Å festlegen. Wie die Messungen des Verfassers gezeigt haben, kann bei normaler Temperatur mit einem etwas geringeren Wert gerechnet werden. Den nachfolgenden Betrachtungen ist der Wert 5,56 Å zugrunde gelegt. Die Ebenenabstände auf der Körperdiagonalen betragen für $S-S$ 3,21 Å. Die Körperdiagonale ist also mit 4 S -Ebenen besetzt. Zwischen den Schwefelebenen liegen je zwei Kupferebenen, die 1,61 Å voneinander entfernt sind. Der Abstand von S -Ebene zu Kupferebene beträgt 0,8 Å. In der (111)-Ebene beträgt der Abstand $S-S$ 3,93 Å und der Abstand $Cu-Cu$ gleichfalls 3,93 Å.

2. Covellin.

Covellin besitzt ein Schichtengitter, dessen Punktlagen der Atome von J. Otte-dal (12) eindeutig festgelegt werden konnten. Er ist dabei zu folgenden Werten gekommen:

$$\begin{array}{lll}
 a = 3,80 \text{ Å} & Z = 6 & \\
 c = 16,4 \text{ Å} & Cu = \frac{1}{3} \frac{2}{3} u \curvearrowright & u = 0,407 (0,001) \\
 c/a = 4,32 \text{ Å} & S = 0 \ 0 \ r \curvearrowright & v = 1/16 \\
 & \text{Raumgruppe} = D_{6h}^4 &
 \end{array}$$

Aus der Abb. 1 ist die Atom- und Ebenenanordnung zu erkennen. Der Abstand der reinen Schwefelebenen beträgt $6,14 \text{ \AA}$ bzw. $2,05 \text{ \AA}$. In der Mitte der beiden Schwefelebenen mit dem Abstand $6,14 \text{ \AA}$ liegt eine Cu/S-Ebene . Zu beiden Seiten dieser Ebene liegen in $2,35 \text{ \AA}$ Abstand Cu-Ebenen , die gleich stark wie die reinen S-Ebenen mit Atomen besetzt sind. In der Ebene (0001) betragen die Abstände für $\text{S} - \text{S}$ $3,80 \text{ \AA}$.

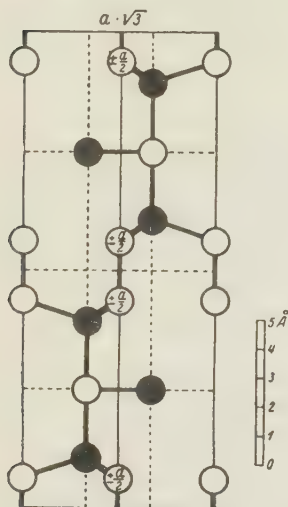


Abb. 1.

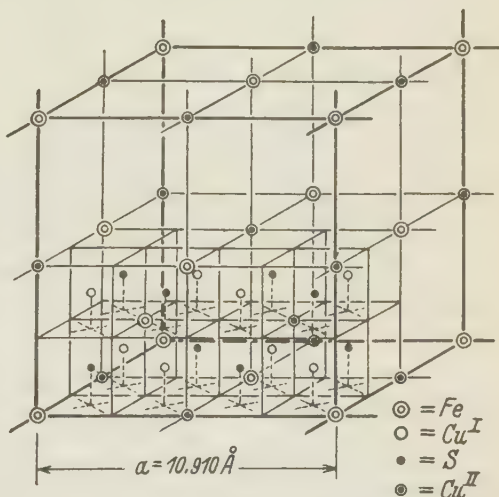


Abb. 2.

Abb. 1, nach Oftedal. Elementarzelle des Covellins auf $(11\bar{2}0)$ projiziert. Schwarze Kreise Cu , leere Kreise S . Die unbezeichneten Atome liegen in der Zeichenebene; bei den übrigen sind die Abstände von der Zeichenebene angegeben.

Abb. 2. Bornitgitter, nach de Jong.

8. Bornit.

De Jong (9) konnte die chemische Zusammensetzung des Buntkupfererzes durch röntgenographische Messungen zu Cu_5FeS_4 festlegen. Damit wurde die von E. H. Kraus und J. P. Goldsberry (10) und E. T. Allen (1) auf Grund chemischer Analysen bestimmte Formel bestätigt.

Durch Präzisionsaufnahmen mit Fe -Strahlung ist Jong zu folgenden Werten gekommen. Die Gitterkonstante des regulären Bornits beträgt $10,910 \pm 5 \text{ \AA}$. Da $Z = 8$ ist und die chemische Formel Cu_5FeS_4 lautet, gehören zum Elementargitter 40 Cu , 8 Fe und 32 S -Atome. Bei den 40 Cu -Atomen müssen 32 Cu erster und 8 Cu zweiter Position unterschieden werden. In beiden Fällen liegt aber atomares Cu mit dem Atomradius $1,27 \text{ \AA}$ vor, und die von J. W. Gruner (8) gebrachte Unterscheidung in »32 cuprous and 8 cupric« Atome ist irreführend.

Die Lage der einzelnen Atome ist aus der Abb. 2 zu erkennen. Der Parameterwert liegt nach der Untersuchung von de Jong zwischen 0,365 und 0,385 »wobei der erste Wert der Richtigere zu sein scheint«. Die 32 Cu -Atome erster Position liegen in Tetraederanordnung. Hierzu in Negativstellung liegen die 32 S -Atome.

Im Zentrum beider Tetraeder, die zusammen einen Würfel mit der Kantenlänge $a_w/4$ bilden, liegen abwechselnd Fe- und Cu-Atome zweiter Position.

4. Kupferkies.

Das Gitter des Kupferkieses ist von R. u. N. Groß bestimmt (7). Durch neuere Untersuchungen von L. Pauling und L. O. Brockway (43) wurden die Werte überprüft, und es zeigte sich, daß der von R. u. N. Groß angegebene Wert für die c -Achse zu verdoppeln ist. Die Gitterkonstanten sind:

$$a = 5,24 \text{ \AA}$$

$$c = 10,30 \text{ \AA}$$

bei 4 Molekülen CuFeS_2 in der Elementarzelle.

Das Gitter läßt große Verwandtschaft mit der Zinkblendestruktur erkennen. Schwefel und Metall nehmen die gleichen Atompositionen ein, wie sie auch von der Zinkblende bekannt sind. Die einzelnen Atomlagen sind aus der Abb. 3 zu erkennen und brauchen daher nicht besonders beschrieben zu werden.

Bei den noch zu besprechenden Verwachsungen werden für Kupferkies reguläre Dimensionen angenommen, d. h. als Verwachsungsebene wird die Ebene (112) der tetragonalen Zelle angegeben, die ja bei Verkürzung der c -Achse um $\frac{1}{2}$ einer Ebene (111) der regulären Zelle entspricht, so daß mit einem Mittelwert für $a = 5,21 \text{ \AA}$ gerechnet werden kann.

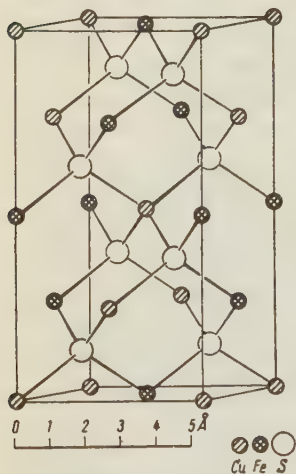


Abb. 3. Kupferkiesgitter nach Pauling und Brockway.

c) Besprechung der ähnlichen Gitterdimensionen und Atompositionen.

Bei Betrachtung der beschriebenen Gitter ist die ähnliche Atombesetzung sehr augenfällig. Die Kantenlängen der Elementarwürfel weichen nur wenig voneinander ab.

$$\text{Kupferglanz} \dots \dots \dots a_w = 5,56 \text{ \AA}$$

$$\text{Bornit} \dots \dots \dots a_w/2 = 5,45 \text{ \AA}$$

$$\text{Kupferkies} \dots \dots \dots a = 5,24, c = 10,3 \text{ \AA}$$

Schwefel ist in diesen Gittern in Tetraederanordnung eingebaut. Es folgen demnach die Schwefelebenen in der Richtung der dreizähligen Achse mit folgenden Abständen:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Kupferglanz} \dots \dots 3,21 \text{ \AA} \\ \text{Bornit} \dots \dots \dots 3,15 \text{ \AA} \\ \text{Kupferkies} \dots \dots 3,02 \text{ \AA} \end{array} \right\} = \text{Differenz } 1,87\%$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Kupferglanz} \dots \dots 3,21 \text{ \AA} \\ \text{Bornit} \dots \dots \dots 3,15 \text{ \AA} \\ \text{Kupferkies} \dots \dots 3,02 \text{ \AA} \end{array} \right\} = \text{Differenz } 4,13\%$$

In der (111)-Ebene betragen die kürzesten Atomabstände für S — S:

$S-S$ Kupferglanz	3,93 Å
$S-S$ Bornit	3,86 Å
$S-S$ Kupferkies	3,70 Å

Die Zusammenstellung zeigt, daß bei den aufgezählten Mineralien größte Übereinstimmung in der Anordnung der S -Atome herrscht. Die geringe Differenz liegt in den Grenzen der Toleranz, die bei orientierten Verwachsungen beobachtet werden.

Auch für Covellin ist gleiche Ebenenverteilung zu erkennen, wenn man ihn mit der c -Achse in Richtung der dreizähligen Achse der regulären Mineralien einbaut.

Orientierte Verwachsungen von α -Kupferglanz und Bornit konnten nach (100) beobachtet werden. Die Anordnung der auftretenden Ebenen ist in der Zone [100] in Fig. 4 zeichnerisch dargestellt.

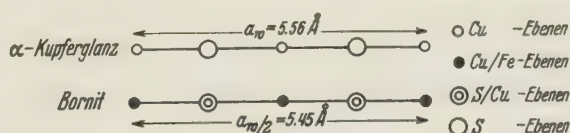


Abb. 4.

Die Abb. 4 läßt erkennen, daß der Metallebenenabstand beim Kupferglanz $2,78 \text{ Å} = a_w/2$ und beim Bornit $2,75 \text{ Å} = a_w/4$ beträgt. Die Metallebenen sind beim α -Kupferglanz doppelt so stark mit Atomen besetzt wie beim Bornit. Den gleichen Ebenenabstand wie die Metallebenen haben auch die S -Ebenen der beiden Mineralien. Allerdings weist die Ebene bei Bornit eine doppelt so starke Atombesetzung auf, da das Kupfer erster Position auch auf diese Ebene verteilt ist. Als Verwachsungsebene werden diejenigen Metallebenen in Frage kommen, auf denen Kräfteausgleich durch die angrenzenden S - bzw. $S-Cu$ -Ebenen herrscht.

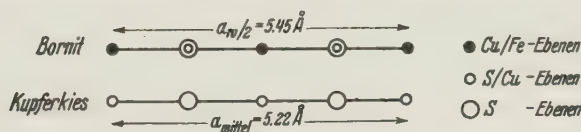


Abb. 5.

Eine Verwachsung der Mineralien α -Kupferglanz und Bornit ist auch // (111) zu beobachten. Allerdings spielen orientierte Verwachsungen in dieser Richtung keine so große Rolle, auch soll von einer Besprechung abgesehen werden, da die Gittergleichheit in der [111]-Richtung in der Abb. 5 deutlich zu erkennen ist.

Orientierte Verwachsungen von Bornit und Kupferkies¹⁾ sind verschiedentlich beschrieben und besonders schön im Lehrbuch Schneiderhöhn - Ramdohr (16) (Fig. 151, 152) abgebildet. Meist ist als Verwachsungsebene eine Fläche // (100) zu erkennen. Gelegentlich können aber auch orientierte Verwachsungen // (111) beobachtet werden. In Abb. 6 ist die Ebenenfolge in der Zone [100] dargestellt.

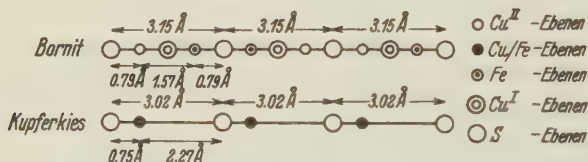


Abb. 6.

Der Metallebenenabstand beträgt beim Bornit 2,75 Å und beim Kupferkies 2,63 Å. Über die Nichtmetallebenen wäre das Gleiche zu sagen wie bei den oben besprochenen Verwachsungen von α -Kupferglanz — Bornit. Bei orientierten Verwachsungen wird eine Cu/Fe -Ebene des Bornits mit einer Cu -Ebene des Kupferkieses zusammenfallen. Der Kräfteausgleich auf die Verwachsungsebene ist aus der Figur zu erkennen.

Die gleichfalls beobachtete Verwachsung der beiden Mineralien mit der Ebene (111) ist in der Abb. 6 dargestellt. Sie bringt die Atombesetzung der (111)-Ebenen in Richtung der dreizähligen Achse. Bei der Betrachtung wurde in die $[[000]]$ -Position immer ein Schwefelatom gelegt, so daß die Körperdiagonale mit 4 S -Ebenen in gleichen Abständen besetzt ist. (Bei Bornit genügt die halbe Körperdiagonale, wie eine einfache Überlegung bei Betrachtung des Gitters zeigt.)

Wie oben schon angeführt, betragen die Abstände der S -Ebenen 3,15 Å beim Bornit und 3,02 Å für Kupferkies, und die Abstände $S - S$ in der (111)-Ebene 3,86 Å für Bornit und 3,70 Å für Kupferkies (Differenz 4,1%). Die S -Ebenen zeigen größte Übereinstimmung, so daß sie als Verwachsungsebenen angenommen werden können. Zu beiden Seiten dieser gemeinsamen S -Ebene herrscht Kräfteausgleich auf die angrenzenden Metallebenen.

Orientierte Verwachsungen von α -Kupferglanz und Covellin, sowie von Kupferkies und Covellin, können häufig beobachtet werden. Dabei hat sich gezeigt, daß Covellin // (111) in den erstgenannten Mineralien eingelagert ist. Im nachfolgenden soll nur die Übereinstimmung der Dimensionen beim α -Kupferglanz und Covellin besprochen

1) Beim Kupferkies wird mit regulären Dimensionen gerechnet.

werden, da bei orientierten Verwachsungen von Kupferkies und Covellin sich ganz ähnliche Werte ergeben.

Die Gesetzmäßigkeit bei orientierten Verwachsungen läßt sich erkennen, wenn man die dreizählige Achse des α -Kupferglanzes in Parallelstellung mit der c -Achse des Covellins bringt. Für die beiden Mineralien tritt eine gleichwertige S -Ebene nach der dreifachen Körperdiagonalen des α -Kupferglanzes auf ($29,89 \text{ \AA}$). Beim Covellin haben zwei S -Ebenen mit den erwähnten S -Ebenen des α -Kupferglanzes übereinstimmende Atombesetzung, die $30,84 \text{ \AA}$ in Richtung der c -Achse voneinander entfernt sind. Die Differenz der Abstände dieser beiden S -Ebenen bei beiden Mineralien, die in gleicher Position mit Atomen besetzt sind, beträgt $2,94\%$. Der Abstand der S -Atome in der (111) -Ebene beträgt beim Kupferglanz $3,93 \text{ \AA}$. Bei Covellin beträgt der Abstand für Schwefel in der (0001) -Ebene $3,8 \text{ \AA}$ (Differenz $3,31\%$).

Auf diese gleichwertigen S -Ebenen folgen Metallebenen, die übereinstimmende Atombesetzung zeigen. Der Abstand der Metallebenen von der S -Ebene beträgt beim Kupferglanz $0,8 \text{ \AA}$ und beim Covellin $0,72 \text{ \AA}$ (Differenz 10%).

Bei einer orientierten Verwachsung herrscht Kräfteausgleich zu beiden Seiten der gemeinsamen S -Ebene, da sich die Differenz in den Metallebenenabstand kompensiert.

C. Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse.

Es werden die Beobachtungen am »blauen Kupferglanz« verschiedener Lagerstätten besprochen und Analysen ausgeführt. Aus den Analysen ist auf einen Lösungsgehalt von 24 bis 33% CuS zu schließen. Auch Eisen kann im »blauen Kupferglanz« nachgewiesen werden, aus dem sich ein Lösungsanteil von $1,6$ bis $3,3\%$ Bornit errechnen läßt. An Hand des α -Kupferglanzgitters werden die Einbaumöglichkeiten der Lösungskomponenten besprochen. Da durch Versuche begrenzte Lösungsfähigkeit nachgewiesen ist, scheint der Einbau wirklich in die Hohlräume im α -Kupferglanzgitter stattzufinden. Durch die Erhitzungsversuche kann ein Lamellensystem von β -Kupferglanz im »blauen Kupferglanz« wieder zerstört werden.

Röntgenaufnahmen werden vom »blauen Kupferglanz« verschiedener Lagerstätten ausgeführt und beweisen, daß »blauer Kupferglanz« mit Recht als unterkühlter regulärer Kupferglanz angesehen werden kann. Die Gitterkonstante konnte zu $5,55 \text{ \AA}$ bzw. zu $5,56 \text{ \AA}$ bestimmt werden. Der Wert differiert etwas gegen den von Barth bei 200°C gemessenen Wert ($5,59 \text{ \AA}$).

Das Material enthält, wie die Analysen zeigten, zwischen 24% und 33% CuS . In den Röntgenaufnahmen konnten die stärksten Covellininterferenzen nur mit schwacher Intensität nachgewiesen werden, so daß der Hauptteil in das Gitter des α -Kupferglanzes eingebaut sein muß und nicht kristallin als selbständige Beimengung vorliegen kann.

Die orientierten Verwachsungen zwischen

Kupferglanz-Bornit

Bornit-Kupferkies

Kupferglanz-Covellin

Kupferkies-Covellin

wurde auf Grund der Atomlagen der einzelnen Gitter untersucht und ihre Gesetzmäßigkeit durch die Ähnlichkeit des Baues und Abstandes der Verwachsungsebenen gedeutet.

Literaturverzeichnis.

1. Allen, E. T., The Composition of Natural Bornite. *Amer. J. Sci.* **41** (1916) 440.
2. Barth, T., Die reguläre Kristallart von Kupferglanz. *Zbl. Mineral., Geol., Paläont.* **27** (1926) 284—286.
3. Bateman, A., Some Covellite-Chalcocite Relationships. *Econ. Geol.* **24** (1929) 424—439.
4. Bateman, A. und Lasky, S. G., Covellite-Chalcocite Solid Solution and Exsolution. *Econ. Geol.* **52** (1932) 52.
5. Doelter, C., *Handb. der Mineralchemie*, Leipzig 1926.
6. Geijer, P., Some Swedish occurrences of Bornite and Chalcocite. *Sv. Geol. Undersökning*, 1924, Nr. 321.
7. Groß, R. u. N., Die Atomanordnung des Kupferkieses und die Struktur der Berührungsflächen gesetzmäßig verwachsener Kristalle. *Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont.* **48** (1923) 113.
8. Gruner, J. W., Structural reasons for oriented intergrowths in some minerals. *Amer. Min.* **14** (1929) 227—237.
9. de Jong, W., Over de Kristalstructuren van Arsenopyriet, Borniet en Tetraedriet. *Dissertation Delft*. 1928.
10. Kraus, E. H. and Goldsberry, J. P., The chemical composition of bornite and its relation to other sulphosalts. *Amer. J. Sci.* **37** (1914) 539—553.
11. Moritz, H., Die sulfidischen Erze der Tsumeb-Mine. *Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont.* **67** (1933) 118.
12. Oftedal, I., Die Kristallstruktur des Covellins. *Z. Kristallogr.* **83** (1932) 9—25.
13. Pauling, L. und Brockway, L. O., The Crystal Structure of Chalcopyrite $CuFeS_2$. *Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont.* **82** (1932) 188—194.
14. Posnjak, E., Allen, E. T. und Mervien, E. H., The Sulphides of Copper. *Econ. Geol.* **10** (1915) 491—535.
15. Roberts, H. S. und Ksanda, C. J., The crystal structure of covellite. *Amer. J. Sci.* **17** (1929) 491.
16. Schneiderhöhn-Ramdohr, *Lehrbuch der Erzmikroskopie I. u. II. Band*, Berlin 1932 u. 1934.

Eingegangen den 31. August 1935.

Vergleichende Untersuchungen an natürlichen und synthetischen Smaragdkristallen.

Von E. Schiebold in Leipzig¹⁾.

Einleitung.

Seitens der Direktion der I. G. Farbenindustrie-Bitterfeld wurde der Unterzeichnete im November 1930 mit der Untersuchung von Proben aus synthetischem Smaragd beauftragt, die im Laboratorium der I. G. Farbenindustrie-Bitterfeld hergestellt waren. Das Material bestand z. T. aus Kristallen mit natürlicher Flächenbegrenzung bzw. Kristallaggregaten, z. T. aus geschliffenen Steinen. Es zeichnete sich durch eine schöne grüne Farbe, tadellosen Schliff und gute Durchsichtigkeit aus und stand in seinen makroskopischen und mikroskopischen Eigenschaften demjenigen des natürlichen Smaragds sehr nahe.

Es war die Aufgabe der vorliegenden Untersuchung, die Identität des synthetischen Smaragdmaterials mit natürlichem Smaragd durch eingehende kristallographische, optische und röntgenographische Studien nachzuweisen. Es soll gleich an dieser Stelle als Ergebnis der Untersuchung vorausgenommen werden, daß die synthetischen grünen Steine ihrer Natur und ihren Eigenschaften nach unzweifelhaft als Edelberyll bzw. Smaragd anzusehen sind.

Als Vergleichsmaterial wurden von der I. G. Farbenindustrie eine Anzahl natürlicher Smaragdsteine, z. T. auch in geschliffener Form — als Cabochon und facettiert — zur Verfügung gestellt. Die vorliegende Untersuchung erstreckte sich auf folgende Proben: 1. synthetischer Smaragd der I. G. Farbenindustrie-Bitterfeld (Herstellungsjahr 1930/31²⁾; 2. Smaragd aus der Smaragdmine von El Chivor, Columbia; 3. Smaragd aus der Staatsgrube von Muzo, Columbia; 4. Smaragd von New Chivor, Nord-Transvaal (Südafrika); 5. Smaragd aus der russischen Regierungsmine von Jekaterinenburg (Sverdlowsk) i. Ural; 6. geschliffener Smaragd von etwa 1 Karat, angeblich aus der Mine Muzo, Columbia.

Die Untersuchung der natürlichen und synthetischen Steine erstreckte sich auf die chemische Zusammensetzung, die Kristallform, Kristalltracht und Einschlüsse, Feinbau, spezifisches Gewicht Kohäsions- und optische Eigenschaften, sowie das Ätzverhalten. Im einzelnen soll darüber im folgenden berichtet werden.

1) Mitt. aus d. Inst. f. Min. u. Petr. der Univ. Leipzig, Nr. 369.

2) Über die Eigenschaften von synthetischem Smaragd aus dem Jahre 1935 der I. G. Farbenindustrie-Bitterfeld s. Nachtrag am Schluß der Arbeit!

I. Chemische Zusammensetzung des Smaragds.

1. Chemische Analyse. Smaragd und Aquamarin gehören zur Gruppe der Edelberylle, deren wichtigste Variationen sie darstellen. Die ideale chemische Zusammensetzung des Berylls entspricht der Formel $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$, entsprechend einem Gehalt von 14,11% BeO ; 19,05% Al_2O_3 und 66,84% SiO_2 . Die Analysen haben das Vorhandensein von zusätzlichen anderen Bestandteilen in geringen Mengen wie Alkali und Erdalkalien, Eisen- und Chromoxyd, Wasser, mitunter auch von organischer Substanz, ergeben (s. u.!).

In der folgenden Tab. I sind unter Spalte I—IV einige Analysen des Smaragds von Muzo wiedergegeben, zwecks Vergleich mit der chemischen Zusammensetzung des synthetischen Smaragds der I. G. Farbenindustrie (Spalte V und VI)¹⁾.

2. Art und Natur der Verunreinigungen. Aus den Zahlen der Tabelle geht hervor, daß der Chemismus bei den natürlichen Smaragden innerhalb desselben Vorkommens beträchtlichen Schwankungen unterliegt. Aus der Zusammenstellung von Analysen Bauer-Schloßmacher l. c. von Smaragden, Aquamarinen und anderen Edelberyllen ergeben sich z. B. Schwankungen im SiO_2 -Gehalt zwischen 67,85%—61,67%, im Al_2O_3 -Gehalt zwischen 20,80%—15,53%, im BeO -Gehalt von 14,40%—10,53%, wodurch auch eine entsprechende Variation der physikalischen, insbesondere der optischen Eigenschaften zustande kommt. Auch bei dem synthetischen Smaragd wurden etwas verschiedene Zusammensetzungen beobachtet; sie halten sich aber in engeren Grenzen. Das theoretische Verhältnis $\text{BeO} : \text{Al}_2\text{O}_3$ ist bei den synthetischen Steinen genauer eingehalten als bei den Natursteinen, bei denen häufig ein zu geringer Be -Gehalt festgestellt wurde.

1) Die in der Literatur angegebenen Analysen dieses Vorkommens fallen leider sämtlich in die Zeit von 1802—1869 und können daher heute nicht mehr als gänzlich zuverlässig angesehen werden. Anm. w. d. Korrr.: Neue Analysen werden zur Zeit im Mineralogischen Institut d. Univ. Leipzig ausgeführt.

Neuere Analysen von Beryll, Smaragd und Aquamarin s. Duparc, L., Wunder, M., u. Sabot, R., Mém. Soc. phys. et hist. nat. de Genève **36** III (1910) 283—410 (Rosa-Beryll von Tsilaïsina). Lacroix, A., Bull. Soc. franç. Minéral **33** (1910) 33 (Alkalireicher Beryll-Worobieffit von Madagaskar); Barbier, Ph., u. Gonnard, F., Bull. Soc. franç. Minéral. **33** (1910) 74 (Beryll in Pegmatit vom Puy de Dome (Ollierges). — Dieselben, ebenda, S. 78, Beryll von Montjeu; Madalena, L., Z. Kristallogr. **55**, 275; Eyerman, J., ebenda **54**, 97; Duparc, L., u. Gysin, Schweiz. min. u. petr. Mitt. **7** (1927) 1 (Beryll von Mangualde, Schweiz); Machatschki, F., Z. Kristallogr. **63** (1926) 457 (Beryll von Pisek nebst Verwitterungsprodukten).

Tabelle I. Chemische Zusammensetzung des Smaragds von Muzo (I–IV) im Vergleich zum synthetischen Smaragd (V–VI) und zur theoretischen Zusammensetzung (VII).

	I	II	III	IV	V	VI	VII
SiO_2	68,50%	69,51%	67,85%	67,20%	65,06%	65,04%	66,84%
Al_2O_3	15,75	14,49	17,95	19,40	19,09	18,04	19,05
Fe_2O_3	1,00	.	.	. ¹⁾	0,5	0,6	.
BeO	12,50	15,41	12,40	12,70	13,06	15,04	14,11
CaO	0,25	1,64
MgO	.	.	0,90
Na_2O	.	.	0,70	0,40	.	.	. ³⁾
Cr_2O_3	0,30	.	.	.	Spur	Spur	.
H_2O ²⁾	.	.	.
Summa:	98,30%	101,05%	99,80%	99,70%	99,60%	99,80%	100,00%

I. Klapproth, Beiträge 3 (1802) 226.

II. Schlieper, in Rammelbergs Mineralchemie, 2. Suppl. 1845, 24.

III. Léwy, Compt. Rend. 45 (1857) 877; Ann. Chim. Physique 53 (1858) 5.

IV. Boussingault, Compt. Rend. 69 (1869) 1249.

V, VI. Mehmel, M., ausgeführt im Min. Inst. d. Univ. Leipzig 1931.⁴⁾⁵⁾

VII. Ideale Zusammensetzung.⁶⁾

1) Spuren von Chromoxyd. 2) Glühverlust: 1,92%.

3) Nach Penfield (zit. in Hintze, Handb. der Mineralogie, 2. Bd.) wurde in zahlreichen Beryllen ein Alkaligehalt (*Li*, *Na*, *Cs*, auch *K* und *Rb*) festgestellt. Weitere Einzelheiten vgl. Niggli, P., u. Faesy, K., Z. Kristallogr. 57 (1922) 221, sowie Bauer, M., Edelsteinkunde, 3. A., bearb. von E. Schloßmacher, Verlag Tauchnitz, Leipzig 1932.

4) Die SiO_2 wurde sowohl durch Abrauchen mit HF , wie aus dem wäßrigen Auszug des Aufschlusses bestimmt, der Gehalt an *Al*, *Be* und *Fe* wurde nach den üblichen Methoden festgestellt; eine quantitative Bestimmung des *Cr* wurde nicht vorgenommen, so daß der *Al*-Wert mit einem kleinen Fehler behaftet ist entsprechend dem Chromgehalt. Die *Al*- und *Be*-Werte stimmen mit den theoretischen Werten wegen der Schwierigkeit der quantitativen Trennung nicht sehr gut überein, was übrigens bei den älteren Analysen in noch höherem Maße der Fall ist.

5) Johnsen, A., u. Gehlen, I. c. (S. 460) fanden im Smaragd von Muzo 0,1% Cr_2O_3 .

6) Neuere Analysen des Smaragds von Muzo, und zwar der sog. »Gemelos« (»Smaragddrillinge«) im Nebengestein rühren von Götze und Wölbling her (zit. bei Bernauer, Neues Jb. f. Mineral., Geol., Paläont. 54 (1926) 205).

Analyse von Götze: $SiO_2 = 64,1\%$	Analyse von Wölbling: $SiO_2 = 61,4\%$
$Al_2O_3 = 24,2\%$	$Al_2O_3 = 24,3\%$
$BeO = 8,7\%$	$BeO = 9,7\%$
$H_2O = 2,9\%$	$FeO = 1,2\%$
$MnO = \text{Sp.}$	$TiO_2 = 0,8\%$
$Cr_2O_3 = -$	$V_2O_5 = -$
Summa: 99,9%	Summa: 97,4%.

Die Analysen ergeben viel zu wenig BeO und zuviel Al_2O_3 gegenüber dem theoretischen Wert und gegenüber den älteren Analysen, was auf die Schwierigkeiten der analytischen Trennung von BeO und Al_2O_3 zurückgeführt wird.

Auffällig erscheint der relativ hohe Eisengehalt der synthetischen Smaragde von im Mittel 0,55%, der bei den natürlichen Vorkommen der Tab. I von Muzo nicht beobachtet wurde¹⁾. Andererseits ist das Vorkommen von Eisen in natürlichen Smaragden keine Seltenheit, insbesondere bei Aquamarinen und anderen Edelberyllen. (Z. B. wird beim Smaragd von Chester City ein Fe_2O_3 -Gehalt von 4,98%, von Broad und Olmaysstraße sowie Cope's Bridge von 1,87 bzw. 1,64% angegeben.) Der im synthetischen Smaragd gefundene Eisenoxidgehalt entspricht etwa demjenigen im Aquamarin von Branchville Connect. und Amelia Co., Virginia²⁾.) In diesem Zusammenhang erscheint eine genauere Bestimmung des Eisen- und Chromgehalts im Hinblick auf die Färbung der natürlichen und synthetischen Steine von Wichtigkeit. Da die gewöhnlichen analytisch-chemischen Methoden bei sehr kleinen Gehalten an Verunreinigungen nicht mehr zuverlässig sind, haben verschiedene Autoren bereits Methoden der optischen Spektralanalyse herangezogen. Als erster hat de Gramont spektroskopisch Spuren von Gallium, Yttrium, Scandium und Lanthan in Beryllen von Madagaskar festgestellt; Strutt auch Helium in Kristallen von New Hampshire³⁾. Neuere spektroskopische Untersuchungen von Wild und Klemm⁴⁾ an Smaragden haben das Vorhandensein von Chrom, Eisen, Magnesium, Kobalt, Natrium, Vanadium und Mangan ergeben, wobei der Chromgehalt mit der Farbdichte konform geht. In Rosaberyllen wurde Cäsium, ferner Gallium, Mangan, Nickel, Kupfer, Silicium, Eisen, Natrium, Zinn und Blei, dagegen kein Chrom nachgewiesen⁵⁾. Die spektroskopische Analyse synthetischer Kristalle, die von Miethe erhalten waren, erwies als farbgebende Substanz Vanadium⁶⁾7). Eine diesbezügliche Untersuchung der synthetischen Kristalle

1) Der zuerst von Klapproth beobachtete Eisengehalt des Smaragds von Muzo konnte von späteren Analytikern nicht bestätigt werden. In den meisten natürlichen Smaragd-vorkommen (außer den oben genannten) ist Eisen nicht oder nur in Spuren nachgewiesen worden. 2) zit. nach Bauer-Schloßmacher, l. c., S. 524/25.

3) zit. ebda. S. 525; ferner Hintze, l. c. (vgl. Piutti, A., Z. Kristallogr. 52 (1913) 412, grüner Beryll von Elba und rosafarbiger Beryll von San Piero in Campo). Es ist wahrscheinlich, daß dieser Heliumgehalt doch mit radioaktiven Verunreinigungen des Berylls zusammenhängt, nachdem seltene Erden spektroskopisch nachgewiesen und z. B. Xenotimnadeln im Aquamarin von Bom Jesus das Meiras, Brasilien (neben braunen Einschlüssen von Eisenoxyd) von Arlt, H., u. Steinmetz, H., Z. Kristallogr. 54 (1915) 597 gefunden wurden.

4) Wild, G. O., u. Klemm, R., Zbl. Mineral., Geol., Paläont. Abt. A 1926, 21.

5) Dieselben, ebenda, Abt. A 1926, 295.

6) Vgl. Bernauer, E., Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. 54 (1926) 213.

7) Bernauer, l. c. fand im Smaragd von Muzo mikroskopisch noch Quarz, Muskowit, Karbonate und kohlige Substanz.

der I. G. Farbenindustrie ist noch nicht vorgenommen worden, was in nächster Zeit nachgeholt werden soll.

II. Kristallographische Untersuchung.

1. Kristallform und -tracht der natürlichen Kristalle. Die Berylle gehören der dihexagonal-dipyramidalen Klasse an. Natürliche Kristalle zeigen häufig flächenreiche Kombinationen; neben der Basis $\{0001\}$ treten die Prismen $\{40\bar{1}0\}$ als Grundform, daneben $\{11\bar{2}0\}$ und $21\bar{3}0$ in Kombination auf, so daß oft eine vertikale Streifung und nicht selten gerundete zylindrische Formen erscheinen. Die Enden der Prismen sind entweder durch die Basis $\{0001\}$ oder durch Kombination derselben mit Bipyramidenflächen z. T. sehr flächenreich ausgebildet, im letzteren Falle erscheint die Basis nicht selten parallel zur a -Achse gestreift. Vizinalformen sind relativ häufig, besonders in der Nähe von $\{0001\}$ und $\{40\bar{1}0\}$. Als Hauptzonen sind $\{0001\}$, $\{12\bar{1}3\}$, $\{12\bar{1}6\}$, $\{40\bar{1}0\}$, $\{41\bar{5}0\}$, $\{12\bar{1}2\}$ und $\{40\bar{1}2\}$ erkennbar, wodurch der Beryll dem hexagonal-isometrischen Typus nach P. Niggli sehr nahe kommt¹⁾. Das kristallographische Achsenverhältnis des Berylls wird nach Kokscharow als $a:c = 1:0,4989$ in der Literatur angegeben, es sei gleich an dieser Stelle bemerkt, daß nach den Feinstrukturuntersuchungen die c -Achse zu verdoppeln ist (vgl. Tab. IV), wodurch die Beziehungen zum hexagonal-isometrischen Typus noch deutlicher hervortreten²⁾.

2. Kristallform und -tracht der synthetischen Kristalle. Bei den von mir untersuchten synthetischen Kristallen wurde nur die Kombination von $\{0001\}$ mit $\{40\bar{1}0\}$, daneben auch $\{11\bar{2}0\}$ (als schmale Facetten) beobachtet. Schrägflächen sind nicht vorhanden, so daß das Achsenverhältnis goniometrisch nicht bestimmt werden konnte. Dies geschah vielmehr auf röntgenographischen Wege und ist in Tab. IV unter der Rubrik $a_0:c_0$ angegeben. In der Nähe der Basis- und Prismenflächen treten häufig Vizinalflächen und sonstige Störungen der Oberfläche auf, so daß die Kristalle — besonders die größeren Individuen — verkümmert erscheinen und keine einheitlichen Lichtreflexe ihrer Kristallflächen ergeben. Diese Vizinalflächen können gleichzeitig als Unterscheidungsmerkmal der synthetischen Kristalle gegenüber anderen grünen Steinen und Gläsern, die als Nachahmungen in Frage kommen, dienen. Auf den Prismenflächen $\{40\bar{1}0\}$ erscheinen häufig Wachstumsakzessorien in Form spindelförmiger Pyramiden mit vertikaler und — allerdings nur angedeuteter horizontaler — Symmetrieebene, was der Symmetrie der

1) Niggli, P., Lehrb. der Mineralogie, 2. Teil, S. 382ff., Berlin 1926.

2) Nach Klemm, R., Z. Kristallogr. **66** (1928) 484, ist zunehmender Chromgehalt im Smaragd mit einem Vorherrschen der Basis sowie besonderer Neigung zu Parallelverwachsung und »Zwillingsbildung« verknüpft.

Über die minerogenetische Trachtenreihe des isometrisch-hexaharmonischen Berylltyps vgl. Kalb, G., u. Koch, L., Zbl. Mineral., Geol., Paläont. **1929** (A), 169—174.

dihexagonal-dipyramidalen Kristallklasse entspricht. Die schmalen Prismenflächen zweiter Stellung $\{11\bar{2}0\}$ sind gleichfalls nicht frei von Wachstumsakzessorien, haben aber ein viel glatteres Aussehen. Die Basis erscheint durch die Oberflächenausbildung häufig schüsselartig vertieft,

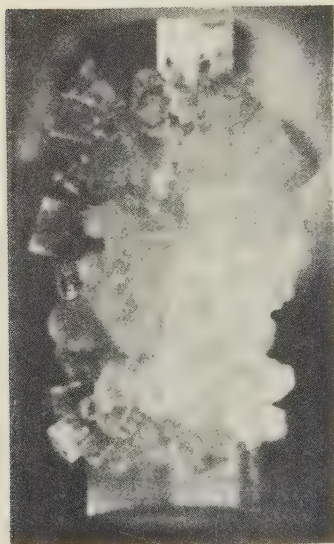


Fig. 1. Photographie einer Stufe
von synthetischem Smaragd.
($v = 10 \times$)

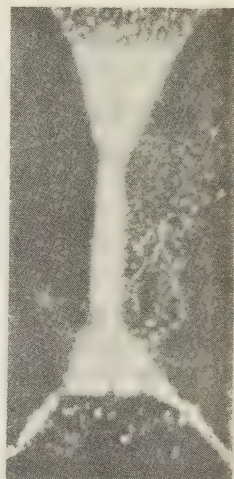
die Prismenflächen sind längs der c -Achse öfter schlierig gestreift und schwach verrundet, ähnlich wie es oben bei den natürlichen Kristallen beschrieben wurde¹⁾. Auch bei den von mir untersuchten synthetischen Kristallen treten häufig stenglige Aggregate auf, wie sie bei natürlichen Kristallen beobachtet wurden. Fig. 1 gibt die Photographie einer derartigen Stufe von synthetischem Smaragd wieder. Auf den Prismenflächen eines größeren hexagonal-prismatischen Kristalles — als Mutterkristall bezeichnet — sitzen im mittleren Teil zahlreiche kleinere hexagonale Kristallprismen mit der Kombination $\{10\bar{1}0\}$ und $\{0001\}$ auf, die anscheinend teilweise mit dem Mutterkristall gesetzmäßig verwachsen sind. (Darauf deutet das gleichzeitige Einspiegeln der Basisflächen zahlreicher solcher Kriställchen mit den $\{10\bar{1}0\}$ - und $\{11\bar{2}0\}$ -Flächen des Mutterkristalles hin.) Diese Erscheinung soll später noch genauer untersucht werden. In der Fig. 1 ist gleichzeitig am Kopf des großen Kristalles ein Schichtenbau zu erkennen, der bei den synthetischen Kristallen auftritt (s. u.).

Die Ursache der Trachtverschiedenheit der natürlichen und synthetischen Kristalle ist wahrscheinlich in den verschiedenen Entstehungsbedingungen zu suchen, worüber in der Literatur recht wenig bekannt ist, so daß sich ein Eingehen hierauf an dieser Stelle erübrigt.

3. Unregelmäßigkeiten im Aufbau der Kristalle. a) Natürlicher Smaragd. Die Wachstumsanomalien sowie Flüssigkeits- und Lufteinschlüsse der natürlichen Smaragdkristalle sind in der Literatur so ausführlich beschrieben worden, daß ein Eingehen hierauf nicht notwendig erscheint. Die von mir untersuchten

1) Vgl. z. B. Himmel, H., u. Schmidt-Zittel, Zbl. Mineral., Geol., Paläont. (A) 1927 118. Bernauer, F., l. c.

natürlichen Vorkommen zeigten häufig Inhomogenitäten, insbesondere Fremdeinschlüsse (Glimmerblättchen u. dgl.), auch orientierte Flüssigkeits- und Luftblaseneinschlüsse mit verschiedenem Dispersitätsgrad in Form von staubartigen und wolkigen Trübungen¹). Infolge der Spaltbarkeit nach der Basis sowie (unvollkommen) nach dem hexagonalen Prisma entsteht häufig durch Anreicherung der Trübungen bzw. Änderung der Farbverteilung längs der Spaltflächen eine Art Schichtenbau der Kristalle²). Diese Anomalien machen sich hauptsächlich bei der mikroskopischen Untersuchung bemerkbar. Smaragdkristalle von Muzo zeigen nach Bertrand einen farblosen Kern nebst grüner Hülle, welche parallel zu den Seiten des hexagonalen Prismas gestreift ist. Während der Kern im polarisierten Licht fast einachsig — mit schwacher Öffnung des Kreuzes senkrecht zu den Prismenkanten — erscheint, zeigt die Hülle das Verhalten eines optisch zweiachsigen Kristalles, wobei die Ebene der optischen Achsen senkrecht zu den Prismenflächen steht³). Auch an den mir zur Verfügung gestellten natürlichen Smaragden wurden Anomalien im optischen Verhalten beobachtet. In der Fig. 2 ist die Mikroaufnahme eines facettenartig sehr kostbaren geschliffenen Kristalles von sattgrüner Farbe in der Durchsicht wiedergegeben, wobei sich die Verteilung der Einschlüsse und Luftblasen in der bekannten charakteristischen Weise bemerkbar macht⁴).



Das optisch anormale Verhalten der Smaragdkristalle ist von den verschiedenen Autoren teils mit

Fig. 2. Mikrobild eines facettenartig geschliffenen natürlichen Steins.
($v = 10 \times$)

1) Goldschmidt, V., Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. **31** (1914) 220, beobachtete im Aquamarin aus Brasilien feine Röhrechen parallel zur c -Achse, die einen regelmäßigen Lichtkreis ergaben.

2) Die Spaltbarkeit nach dem hexagonalen Prisma scheint mehr durch Inhomogenitäten bedingt zu sein; z. B. fand J. Lehmann Kontraktionsrisse nach $\{10\bar{1}0\}$ beim Abschrecken, die allerdings nicht ganz eben waren (Lehmann, J., Z. Kristallogr. **11** (1886) 608).

Es wurde auch von G. Lämmlein auf Grund der Beobachtungen von J. Lehmann und Vernadsky geschlossen, daß die Einschlüsse in Schichten gewöhnlich parallel zur Basis oder zum hexagonalen Prisma, seltener in zufälligen krummen Flächen angeordnet sind (Lämmlein, G., Z. Kristallogr. **71** (1929) 247).

3) Vgl. hierzu: Rosenbusch-Wülfing, Mikrosk. Physiographie, 1. Bd., 2. Hälfte, S. 274ff.; ferner bes. R. Brauns, Die opt. Anomalien der Krist., Leipzig 1891, S. 191ff.

4) Dieser kostbare Stein wurde durch Vermittlung der Deutschen Edelsteinges. in Idar und der I. G. Farbenind. zur Verfügung gestellt und hatte ein Gewicht von 1,02 Karat. Nach Angaben der genannten Gesellschaft stammt er aus Muzo, was indessen wegen der mehr ins Gelbliche gehenden Farbe, der Dichte und Brechungsindizes nicht sehr wahrscheinlich ist. Die Politur des Steines war noch unvollkommen.

inneren Spannungen der Kristalle infolge der Einschlüsse oder als Folge der Entstehung und der Herauslösung aus dem Muttergestein¹⁾, teils auch mit Zwillingsbildungen und Dimorphie der Smaragdkristalle²⁾ in Verbindung gebracht worden. F. Bernauer hat den mikroskopischen Aufbau der sog. »Smaragd-drillinge« (Gemelos) von Muzo eingehend studiert und festgestellt, daß es sich nur um »Pseudozwillinge« handelt.

b) Synthetischer Smaragd. In ähnlicher Weise ist auch bei den von mir untersuchten synthetischen Kristallen ein Schichtenbau nach der hexagonalen Basisfläche zu erkennen, jedoch sind die Schichten oft feiner als bei natürlichen Kristallen, trotzdem aber deutlich durch den Wechsel von hellen und dunklen Partien unterscheidbar (vgl. Fig. 1). Ein solcher Schichtenbau tritt auch parallel zur *c*-Achse auf, wobei die zentralen Teile im auffallenden Licht viel dunkler erscheinen als die Randteile der hexagonalen Prismen. Bei anderen Kristallen sind umgekehrt die Randteile dunkler, während der Kern — wohl infolge von Luft-einschlüssen bzw. Änderung der Farbverteilung — aufgehellt wird, und schließlich sehen manche Kristalle so aus, als ob sich zwischen Kern und Mantel parallel zum Prisma eine hellere Zone befände. Die Einschlüsse bzw. Wolken und Trübungen häufen sich stets in den mittleren Teilen der Kristallprismen, insbesondere dort, wo die kleineren Kriställchen büschelförmig aufgewachsen sind, wogegen die Enden der Kristalle relativ klar und durchsichtig aussehen. Aus diesem abweichenden Verhalten der Einschlüsse und des Schichtenbaues kann bei näherer Betrachtung ein Unterscheidungsmerkmal zwischen natürlichen und synthetischen Smaragdkristallen gefunden werden.

Als Beispiel sei der mikroskopische Befund einer parallel zu $\{10\bar{1}0\}$ geschliffenen Platte von synthetischem Smaragd wiedergegeben. Die Platte zeigte zwischen + Nikols gerade — aber nicht einheitliche — Auslöschung, was einerseits mit der sehr ungleichmäßigen Verteilung der Einschlüsse und Luftblasen zusammenhängt, die unregelmäßige Spannungen im Kristall erzeugen; andererseits mit der Mosaikstruktur des Kristalles und der nur angenäherten Parallelverwachsung der Bausteine. Die Einschlüsse erscheinen teils kugelig (die kleinsten durchschnittlich mit etwa $1\mu\varnothing$), z. T. als längliche Stäbchen mit Libelle, die mit der Längsachse parallel *c* liegen und reihenförmig angeordnet sind. Der Durchmesser der stäbchenförmigen Hohlräume beträgt etwa 1μ , die Länge bis etwa 80μ . Sie häufen sich in Flächen parallel $\{0001\}$ und $\{10\bar{1}0\}$, längs welchen auch vielfach Risse und Spalten bis zu feinsten Verästelungen verlaufen.

Die Platte zeigt gleichzeitig einen feinlamellaren Schichtenbau parallel zu $\{0001\}$, wie bereits bemerkt wurde. Die einzelnen Schichten sind an ihrer Farbe leicht zu erkennen, die feinsten Lamellen haben eine Dicke bis zu etwa 4μ .

1) Vgl. Léwy, l. c. sowie R. Brauns, l. c.

2) Vgl. insbes. Codazzi zit. bei R. Brauns, l. c.

Zum weiteren Vergleich seien in Kürze einige von Bernauer (l. c.) beschriebene Wachstumseigentümlichkeiten von synthetischen Smaragdkristallen mitgeteilt, die nach dem Verfahren von Prof. Miethe hergestellt waren. Diese Kristalle waren 1,2 mm lang, bis zu 0,8 mm dick, erreichten danach nicht die Dimensionen der Bitterfelder Smaragde, von denen mir bis zu 1 cm lange prismatische Kristalle zur Verfügung standen. Die Kristalle von Prof. Miethe waren nur von Basis und hexagonalem Prisma begrenzt und, wie oben bereits bemerkt, durch Vanadium dunkelgrün gefärbt. Sie zeigten deutliche Anwachspyramiden, oft mit ausgebauchten oder welligen Grenzen, die z. T. durch Reihen dunkler Bläschen besonders hervorgehoben wurden (s. F. Bernauer, l. c.). Derartige Anwachspyramiden konnten im Bitterfelder Smaragd allerdings nicht beobachtet werden. Auch treten hier die von Bernauer beschriebenen »massenhaft langgestreckten, parallel zur *c*-Achse verlaufenden Blasen« (mit einer Länge bis zu 0,25 mm, Breite bis zu 0,003 mm) nicht im gleichen Ausmaß auf.

III. Röntgenographische Untersuchungen.

1. Lauediagramme. Diese wurden von Schliffen parallel zur Basis und zum hexagonalen Prisma angefertigt, welche später für die

Fig. 3a und 3b. Lauediagramme von natürlichem und synthetischem Smaragd // (0001).

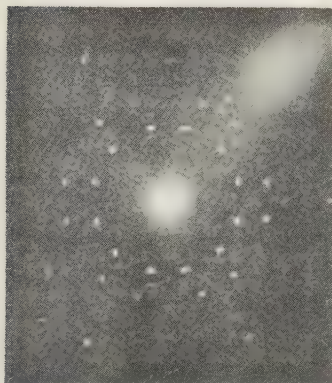


Fig. 3a. Smaragd von Muzo.
Schliff // (0001).

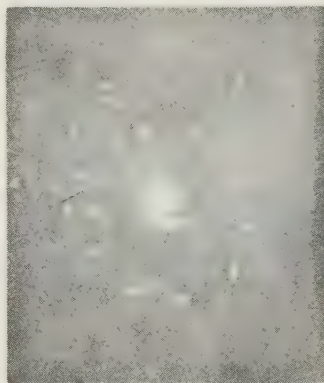


Fig. 3b. Synthetischer Smaragd (Bitterfeld). Schliff // (0001).

optische Untersuchung verwendet wurden. In den Fig. 3a und 3b sowie 4a und 4b sind die zusammengehörigen Lauediagramme jeweils von

natürlichem Smaragd (von Muzo) wie von synthetischem Bitterfelder Smaragd wiedergegeben. Die Aufnahmen sind unter gleichen Bedingungen hergestellt, auch in bezug auf die Schliffdicke. Es geht deutlich daraus

Fig. 4 und 5. Lauediagramme von natürlichem und synthetischem Smaragd // $(10\bar{1}0)$.

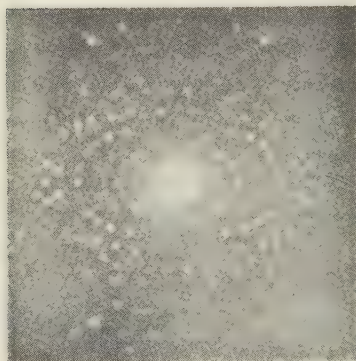


Fig. 4a. Smaragd von Muzo.
Schliff // $(10\bar{1}0)$.

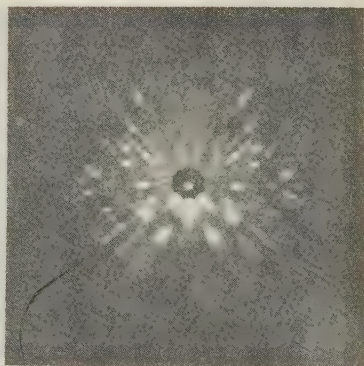


Fig. 4b. Synthetischer Smaragd.
Schliff // $(10\bar{1}0)$.

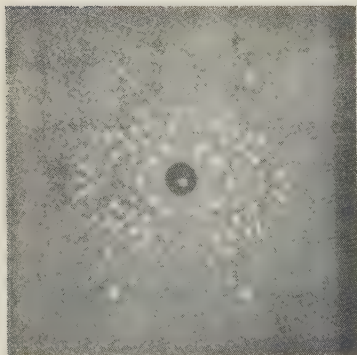


Fig. 5. Natürlicher Smaragd (Ural?).
Schliff // $(10\bar{1}0)$.

hervor, daß das sowohl die Lage wie die relative Intensität der Interferenzpunkte in den Diagrammen von natürlichem und synthetischem Smaragd dieselben sind. Beide Male entspricht die Symmetrie der Diagramme — soweit man von kleinen Abweichungen infolge der nicht ganz exakten Orientierung der Schliffe absehen kann — der dihexagonal — bipyramidalen Kristallklasse, was im Einklang mit der kristallographischen Beobachtung steht. Quantitativ ist die Übereinstimmung aus der Tab. II zu ersehen,

in welcher die Indizes der wichtigsten Interferenzpunkte im Lauediagramm parallel $(10\bar{1}0)$ für Smaragd von Muzo im Vergleich zum synthetischen Smaragd von Bitterfeld sowie einem anderen natürlichen Smaragd (Fig. 5) (aus der Sammlung des Mineralogischen Instituts) angegeben sind (nebst ihren relativen Intensitäten).

Tabelle II. Indizes der wichtigsten Interferenzen im Laue-diagramm // (10 $\bar{1}$ 0).

Index hex.	Synthet. Smaragd	Smaragd Muzo	Natürl. Smaragd Institut	Index hex.	Synthet. Smaragd	Smaragd Muzo	Natürl. Smaragd Institut
2530	stst.	stst.	stst.	2860	ms.	ms.	m.
2531	ms.	ms.	m.	1	ss.	ss.	s.
2532	m.	mst.	mst.	2	ss.	s.	s.
2533	st.	stst.	stst.	3	mst.	mst.	st.
2534	mst.	st.	stst.	4	ms.	m.	ms.
2535	ss.	ms.	s.	5	mst.	mst.	st.
				6	.	ss.	ss.
				8	mst.	mst.	mst.
				10	mst.	mst.	mst.
3850	ms.	m.	m.				
1	ms.	ms.	m.	2970	.	s.	ss.
2	ms.	m.	mst.	2971	.	ss.	s.
3	m.	mst.	st.	0111	s.	mst.	sm.
4	ss.	ss.	ss.	0335	stst.	stst.	stst.
5	.	s.	ms.	0447	ms.	m.	m.
2640	mst.	st.	st.	0112	mst.	mst.	mst.
1	ms.	ms.	ms.	0225	.	ss.	s.
2	stst.	stst.	stst.	0339	mst.	mst.	mst.
3	ms.	ms.	ms.	0113	mst.	mst.	mst.
4	stst.	stst.	stst.	0114	mst.	st.	st.
5	ss.	ss.	ss.				
6	m.	mst.	st.	4018	mst.	mst.	mst.
8	.	s.	ss.	4015	ms.	ms.	ms.
10	.	mst.	mst.	4014	ms.	ms.	ms.
12	.	mst.	m.	4013	ss.	s.	s.
14	.	s.	s.				
2750	stst.	stst.	stst.				
1	stst.	stst.	stst.				
2	m.	m.	mst.				
3	ms.	ms.	ms.				
4	st.	stst.	stst.				
5	st.	st.	st.				
6	m.	mst.	mst.				
31071	st.	stst.	stst.				

Intensität: ss. = sehr schwach; s. = schwach; m. = mittel; ms. = mittel-schwach; st. = stark; mst. = mittelstark; stst. = sehr stark; . = fehlt.

In den Diagrammen des synthetischen Smaragds ist im Gegensatz zu denen der natürlichen Kristalle ein recht beträchtlicher Röntgenasterismus wahrnehmbar. Die synthetischen Kristalle weisen daher auch im Röntgenbild eine stärkere Störung ihres Aufbaues durch Verkrümmungen

Synth. Smaragd
neues Material
17 mA. 97 Vpr.
 $8\frac{1}{4}$ St.

I

Naturreiner
Smaragd
(Ural?). $6\frac{1}{2}$ St

II

Natursmaragd
unbekannter
Herkunft
 $7\frac{1}{2}$ St.

III

Cu 1030.
Synth. Smaragd
(1931)
 $6\frac{1}{4}$ St.

IV

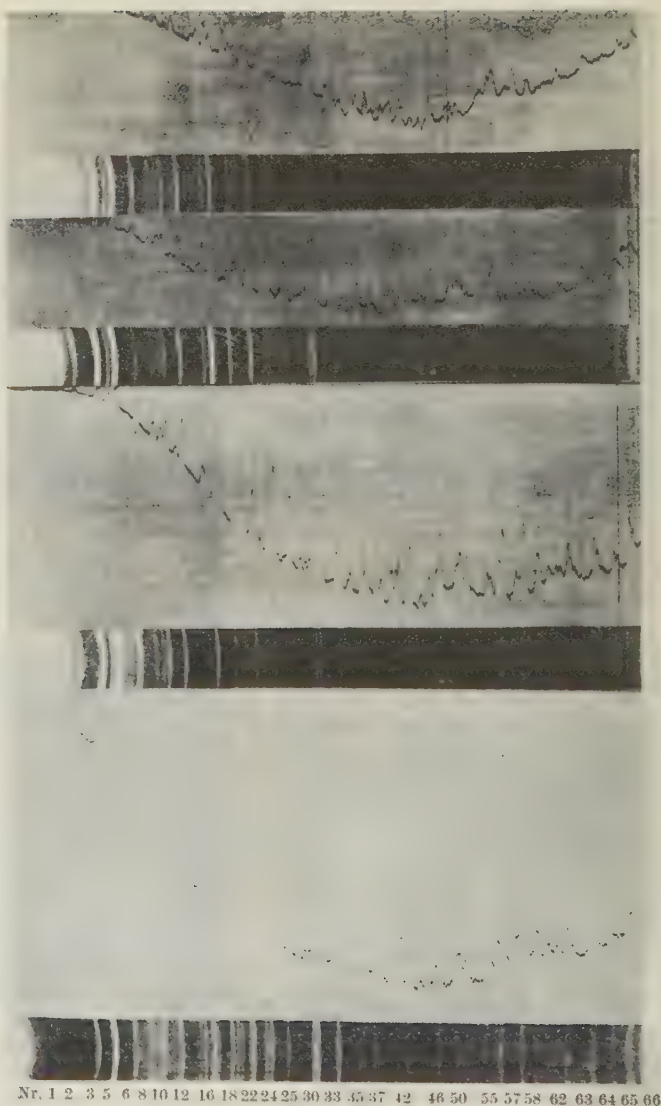


Fig. 6. Photometer-Registrierkurven der Debye-Scherrerdiagramme von natürlichem und synthetischem Smaragd.

- I. Synthetischer Smaragd (1935).
- II. Natürlicher Smaragd (Ural?).
- III. Natürlicher Smaragd (unbekannter Herkunft).
- IV. Synthetischer Smaragd (1931).

und Raumgitterfehler auf als die natürlichen Kristalle. Nach dem Aussehen der Diagramme ist anzunehmen, daß die Kristalle aus einem Mosaik kleinerer Kriställchen aufgebaut sind, die nur annähernd parallel miteinander verwachsen sind. Neben stetig gekrümmten Partien kann auch auf diskontinuierliche Orientierungsänderungen der Mosaikkristalle geschlossen werden, wie insbesondere aus Fig. 4b hervorgeht. Ob gleichzeitig auch (verborgen) elastische Spannungen der Raumgitterteile vorhanden sind, kann aus dem Lauediagramm nicht eindeutig entschieden werden. Daß dies aber tatsächlich der Fall ist, läßt sich beim Vergleich der Debye-Scherrer-Aufnahmen (Fig. 6) erkennen. Während eine natürliche Smaragdprobe (Fig. 6 III) — besonders bei den äußersten Interferenzlinien — die Aufspaltung des K_{α_1, α_2} -Dupletts deutlich zeigt, ist dies bei den untersuchten synthetischen Smaragdproben nicht im gleichen Maße der Fall. Hier erscheinen die Interferenzen etwas verwaschener (Fig. 6 I und 6 IV). Noch mehr ist dieses bei einer anderen natürlichen Smaragdprobe (Ural?) ersichtlich, bei der die äußeren Interferenzen stark verschmiert erscheinen¹⁾ (Fig. 6 II). Es sind also auch bei den natürlichen Kristallen Gitterspannungen vorhanden, was die insbesondere von Brauns (l. c.) angegebene Deutung der optischen Anomalien der Smaragdkristalle in gewissem Sinne bestätigt. Dafür, daß auch bei den natürlichen Kristallen eine Art Mosaikstruktur vorhanden ist, gibt das Lauediagramm (Fig. 5) eines natürlichen Smaragdkristalls aus der Institutssammlung einen Beleg, in welchem die Interferenzflecken, ähnlich wie beim synthetischen Smaragd, aber lange nicht in gleichem Maße schwach in die Länge gezogen erscheinen. Die Fig. 4a zeigt dagegen das Lauebild eines Kristalles (von Muzo) mit relativ einheitlichen und sauberen Laueflecken, also höheren Grad der Parallelorientierung der Mosaikkristalle²⁾.

2. Debye-Scherrer-Aufnahmen. Das Ergebnis der Lauediagramme wird durch die Untersuchung von Kristallpulver natürlicher und synthetischer Kristalle nach der Debye-Scherrer-Methode in gefilter-

1) Nachtrag 1935. Einen quantitativen Vergleich ermöglicht die Fig. 6, in der die Registrierphotometerkurven der vier genannten Smaragdproben wiedergegeben sind. Die verschieden starke Auflösung des K_{α} -Dupletts in den äußersten Interferenzen ist gut zu erkennen, insbesondere weist der synthetische Smaragd (1935) eine etwas höhere Trennschärfe auf, als derjenige aus dem Jahre 1931.

Für die Überlassung des Photometers ist Verf. dem Direktor des Physikalischen Instituts, Herrn Prof. Dr. Debye, zu Dank verpflichtet, für Hilfeleistung den Herren Dr. Meyer und Dr. Winkler, Leipzig.

2) Vgl. hierzu: Ewald, P., Artikel im Handb. d. Physik. II. Aufl. XXII, 2, Berlin 1933.

tem (monochromatischem) Röntgenlicht bestätigt. In den Fig. 6, I—IV sind Debye-Scherrer-Diagramme wiedergegeben, die von natürlichen und synthetischen Steinen herrühren. Schon bei Betrachtung der Aufnahmen erkennt man die bis ins Einzelne gehende Übereinstimmung in der Lage und Intensität der Interferenzlinien (abgesehen von kleinen Unterschieden der Korngröße und Belichtungszeit). Das Ergebnis der Vermessung und Indizierung ist in Tab. III niedergelegt. Diese enthält in der ersten Spalte die Bravaisschen Indizes ($h\bar{i}k\bar{l}$), in den folgenden Spalten die beobachteten $\sin^2\alpha$ -Werte für synthetischen und natürlichen Smaragd im Vergleich zu den berechneten $\sin^2\alpha$ -Werten nebst den geschätzten Intensitäten der Interferenzlinien. Die Werte von $\sin^2\alpha$ wurden mit Hilfe der Gitterkonstanten berechnet, die mit Hilfe der Interferenzlinien mit großem Beugungswinkel ermittelt wurden. Es ergab sich für die Gitterkonstanten $a_0 = 9,2015 \text{ \AA}$, $c_0 \sim 7,2015 \text{ \AA}$, $a_0:c_0 \sim 1:1$. Die zahlenmäßige Übereinstimmung sowohl der Werte von synthetischen und natürlichen Kristallen untereinander wie mit den $\sin^2\alpha$ -Werten nach der Berechnung ist sehr gut und beweist wiederum den identischen Gitteraufbau¹⁾.

3. Monochromatische Schwenkaufnahmen²⁾. Zur genauen Bestimmung der Gitterkonstanten der Kristalle wurden Schwenkdiagramme nach der vom Verfasser ausgearbeiteten Methode mit Molybdän-K-Strahlung an Prismen- und Basisplatten von natürlichen und synthetischen Smaragden ausgeführt. Als Vergleichsmaterial dienen Kalkspatstückchen, deren Gitterkonstante aus spektroskopischen Messungen bekannt ist³⁾. Aus Raumgründen muß von einer Wiedergabe der Schwenkdiagramme und Auswertungsdaten abgesehen werden. Man erkennt jedoch auch ohne diese den gleichartigen Bau der Spektren beim synthetischen und natürlichen Smaragd. Die Tabelle IV enthält die Netzebenenabstände und Gitterkonstanten sowie das Achsenverhältnis und das Volumen der Elementarzelle von synthetischem und natürlichem Smaragd verschiedener Vorkommen, die nach Auswertung der Schwenkaufnahmen erhalten wurden.

1) Die Indizes der Interferenzen in Tabelle III genügen den Auslöschungsbedingungen der Raumgruppe D_{6h}^2 , welche nach W. L. Bragg und J. West l. c. dem Beryll zugehört ($h0\bar{h}l$, $h\bar{h}2\bar{h}l$ und $000l$ ausgelöscht für Index $l = \text{ungerade Zahl}$). Daß das Achsenverhältnis der synthetischen Kristalle sehr nahe bei dem Wert 1:1 liegt, geht bei Betrachtung der Tabelle III hervor, indem ganze Gruppen von Interferenzen zusammenfallen und die zugehörigen Interferenzlinien relativ scharf erscheinen.

2) Vgl. E. Schiebold: Die Drehkristallmethode in: Fortschr. d. Min., 11, 1926; ferner: Ergebnisse der techn. Röntgenkunde I u. II, 1930/31.

3) Vgl. M. Siegbahn: Spektroskopie der Röntgenstrahlen. 2. Aufl. Berlin, 1931.

Tabelle III. Vergleich der Interferenzen in den Pulver-
diagrammen von synthetischem und natürlichem Smaragd.

Nr.	Indizes (hkl)	Kristall			Int.	Nr.	Indizes (hkl)	Kristall			Int.
		synthet. $\sin^2 \alpha$ beob.	natürl. $\sin^2 \alpha$ beob.	berechn. $\sin^2 \alpha$				synthet. $\sin^2 \alpha$ beob.	natürl. $\sin^2 \alpha$ beob.	berechn. $\sin^2 \alpha$	
	10 $\bar{1}$ 0	—	—	0,0093	—		20 $\bar{2}$ 6				
1	{0002} 11 $\bar{2}$ 0	0,0277	0,0282	0,0280	st.	24	{32 $\bar{5}$ 4 42 $\bar{8}$ 2 51 $\bar{6}$ 0}	0,2860	0,2894	0,2885	st.
2	{10 $\bar{1}$ 2} 20 $\bar{2}$ 0	0,0367	0,0375	0,0372	st.		{31 $\bar{4}$ 5 41 $\bar{5}$ 3 51 $\bar{6}$ 1}	0,2955	—	0,2950	ss.
3	11 $\bar{2}$ 2	0,0554	0,0565	0,0559	st.st.	24a	41 $\bar{5}$ 4	—	—	0,3075	—
4	{20 $\bar{2}$ 2} 21 $\bar{3}$ 0	0,0645	0,0658	0,0652	st.		{21 $\bar{3}$ 6 51 $\bar{6}$ 2}	—	—	{0,3165 0,3230	— st.
5	21 $\bar{3}$ 1	0,0720	0,0717	0,0721	st.st.	25	42 $\bar{6}$ 3	0,3300	0,3176	{0,3165 0,3230	— st.
6	30 $\bar{3}$ 0	0,0821	—	0,0838	s.	26	{30 $\bar{3}$ 6 60 $\bar{6}$ 0}	0,3315	0,3358	0,3345	s.
7	21 $\bar{3}$ 2	0,0927	0,0936	0,0930	st.	27	{43 $\bar{7}$ 0 60 $\bar{5}$ 4}	0,3410	0,3441	0,3445	ss.
8	{22 $\bar{4}$ 0 30 $\bar{3}$ 2 0004}	0,1105	0,1128	0,1118	mst.	28	{32 $\bar{5}$ 5 43 $\bar{7}$ 1 51 $\bar{6}$ 3}	0,3520	0,3521	0,3510	ss.
9	{10 $\bar{1}$ 4 31 $\bar{4}$ 0}	0,1202	0,1213	0,1210	m.	29	{22 $\bar{4}$ 6 33 $\bar{6}$ 4 52 $\bar{7}$ 0 60 $\bar{6}$ 2}	0,3615	0,3639	0,3635	st.
10	{31 $\bar{4}$ 1 21 $\bar{3}$ 3}	0,1280	0,1286	0,1280	st.	30	{41 $\bar{5}$ 5 52 $\bar{7}$ 1}	0,3700	0,3714	0,3700	st.
11	22 $\bar{4}$ 2	0,1380	0,1406	0,1392	ms.	31	{31 $\bar{4}$ 6 42 $\bar{8}$ 4 43 $\bar{7}$ 2}	0,3841	—	0,3725	ss.
12	{11 $\bar{2}$ 4 20 $\bar{2}$ 4 31 $\bar{4}$ 2 40 $\bar{4}$ 0}	0,1481	0,1498	0,1490	st.	(31)	52 $\bar{7}$ 2	—	0,3910	0,3915	(ss.)
14	{21 $\bar{3}$ 4 32 $\bar{5}$ 0 40 $\bar{4}$ 2}	0,1745	0,1766	0,1770	s.	32	{40 $\bar{4}$ 6 51 $\bar{6}$ 4 61 $\bar{7}$ 0}	0,3965	0,4006	0,4000	s.
15	{31 $\bar{4}$ 3 32 $\bar{5}$ 1}	0,1825	0,1840	0,1840	mst.	33	{21 $\bar{3}$ 7 43 $\bar{7}$ 3 61 $\bar{7}$ 1}	0,4073	0,4086	0,4075	st.
16	{30 $\bar{3}$ 4 41 $\bar{5}$ 0}	0,1935	0,1963	0,1955	st.	34	52 $\bar{7}$ 3	0,4234	0,4258	0,4260	ms.
17	41 $\bar{5}$ 1	0,2010	0,2026	0,2020	m.		{32 $\bar{5}$ 6 61 $\bar{7}$ 2}	—	—	0,4280	—
	32 $\bar{5}$ 2	—	—	0,2048	—		42 $\bar{6}$ 5	—	—	0,4360	—
18	{22 $\bar{4}$ 4 41 $\bar{5}$ 2}	0,2220	0,2240	0,2235	st.	35	{0008 41 $\bar{5}$ 6 44 $\bar{8}$ 0}	0,4469	0,4486	0,4470	mst.
19	{31 $\bar{4}$ 4 50 $\bar{5}$ 0}	0,2310	0,2307	0,2325	m.	36	{10 $\bar{1}$ 8 43 $\bar{7}$ 4 53 $\bar{8}$ 0 70 $\bar{7}$ 0}	0,4544	0,4570	0,4565	m.
20	{32 $\bar{5}$ 3 21 $\bar{3}$ 5}	0,2380	0,2405	0,2395	m.						
21	{0006 33 $\bar{6}$ 0}	0,2510	0,2525	0,2510	ms.						
22	{10 $\bar{1}$ 6 40 $\bar{4}$ 4 42 $\bar{6}$ 0 50 $\bar{5}$ 2}	0,2590	0,2581	0,2610	st.						
	42 $\bar{6}$ 1	—	—	0,2675	—						
23	{11 $\bar{2}$ 6 33 $\bar{6}$ 2}	0,2780	0,2809	0,2795	mst.						

Tabelle III (Fortsetzung).

Nr.	Indizes (hikl)	Kristall			Int.
		synthet. $\sin^2 \alpha$ beob.	natürl. $\sin^2 \alpha$ beob.	berechn. $\sin^2 \alpha$	
	$\begin{Bmatrix} 3147 \\ 5165 \\ 5381 \end{Bmatrix}$	—	—	0,4630	—
37	$\begin{Bmatrix} 1128 \\ 4482 \\ 5274 \end{Bmatrix}$	0,4739	0,4750	0,4750	mst.
38	$\begin{Bmatrix} 6173 \\ 2028 \\ 5056 \end{Bmatrix}$			0,4825	ms.
(38)	$\begin{Bmatrix} 5382 \\ 6280 \\ 7072 \end{Bmatrix}$	0,4826	0,4849	0,4850	(ms.)
39	$\begin{Bmatrix} 6281 \\ 3038 \\ 3366 \end{Bmatrix}$	0,5000	—	0,4925	m.
(40)	$\begin{Bmatrix} 2138 \\ 4266 \\ 6174 \\ 6282 \end{Bmatrix}$	—	0,5044	0,5030	mst.
40	$\begin{Bmatrix} 3257 \\ 4375 \\ 5383 \end{Bmatrix}$	0,5096	0,5128	0,5125	—
41	$\begin{Bmatrix} 7180 \\ 4157 \\ 5275 \\ 7181 \end{Bmatrix}$	0,5194	0,5198	0,5200	mst.
42	$\begin{Bmatrix} 5166 \\ 6283 \\ 2248 \\ 4484 \\ 7182 \end{Bmatrix}$	—	—	0,5310	—
42	$\begin{Bmatrix} 3148 \\ 5384 \\ 5490 \\ 7074 \end{Bmatrix}$	0,5383	0,5392	0,5375	st.
43	$\begin{Bmatrix} 5166 \\ 6283 \\ 2248 \\ 4484 \\ 7182 \end{Bmatrix}$	—	—	0,5400	—
43	$\begin{Bmatrix} 3148 \\ 5384 \\ 5490 \\ 7074 \end{Bmatrix}$	—	—	0,5475	—
43	$\begin{Bmatrix} 2248 \\ 4484 \\ 7182 \end{Bmatrix}$	0,5579	—	0,5590	s.
(43)	$\begin{Bmatrix} 3148 \\ 5384 \\ 5490 \\ 7074 \end{Bmatrix}$	—	0,5621	0,5675	(s.)
44	$\begin{Bmatrix} 5491 \\ 6175 \end{Bmatrix}$	0,5730	0,5753	0,5750	m.
45	$\begin{Bmatrix} 6066 \\ 6390 \end{Bmatrix}$	0,5837	0,5869	0,5870	s.
	$\begin{Bmatrix} 5492 \\ 6391 \\ 7183 \end{Bmatrix}$	—	—	0,5930	—
46	$\begin{Bmatrix} 4048 \\ 4376 \\ 6284 \\ 8080 \end{Bmatrix}$	0,5949	0,5957	0,5960	st.
47	$\begin{Bmatrix} 4267 \\ 5276 \\ 6392 \end{Bmatrix}$	0,6109	—	0,6030	ss.
	$\begin{Bmatrix} 3258 \\ 7290 \\ 8082 \end{Bmatrix}$			0,6150	
48	$\begin{Bmatrix} 7290 \\ 8082 \end{Bmatrix}$	0,6238	0,6249	0,6245	ms.

Tabelle III (Fortsetzung).

Nr.	Indizes (<i>hkl</i>)	Kristall		berechn. $\sin^2 \alpha$	Int.	Nr.	Indizes (<i>hkl</i>)	Kristall		berechn. $\sin^2 \alpha$	Int.																								
		synthet.	natürl.					synthet.	natürl.																										
		$\sin^2 \alpha$ beob.	$\sin^2 \alpha$ beob.					$\sin^2 \alpha$ beob.	$\sin^2 \alpha$ beob.																										
59	{ 64. $\overline{10}$. 3 73. $\overline{10}$. 3 303. 10 6068 7186 82. $\overline{10}$. 0 9092 }	0,7795	0,7818	{ 0,7706 0,7741 0,7826 0,7862 }	s.	65	64. $\overline{10}$. 5 { 415. 10 4488 74. $\overline{11}$. 2 82. $\overline{10}$. 4 }	{ 0,8940 0,8942 0,8940 0,8985 }	{ 0,8809 0,8864 0,8940 0,8985 }	st.																									
	82. $\overline{10}$. 1			—			—				{ 0,7876 0,7932 0,7907 0,7962 }	—																							
	60			{ 4378 8194 }			0,7907				0,7935		{ 0,7907 0,7962 }	s.																					
	61			{ 5387 7295 }			0,7980				0,7998		{ 0,7982 0,8022 }	s.																					
	62			{ 5278 82. $\overline{10}$. 2 224. 10 55. $\overline{10}$. 4 }			0,8107				0,8115		{ 0,8097 0,8142 }	mst.																					
	63			{ 314. 10 5496 }			—				—		{ 0,8188 0,8233 }	—	67	{ 5279 6397 74. $\overline{11}$. 3 }	{ 0,9279 0,9330 0,9314 }	{ 0,9290 0,9335 }	st.																
{ 4269 6287 }		—	—	{ 0,8258 0,8303 }	—																														
64. $\overline{10}$. 4		—	—	{ 0,8283 0,8323 }		—																													
6396		—	—	{ 0,8383 0,8418 }			—																												
82. $\overline{10}$. 3		—	—	{ 0,8448 0,8493 }				—																											
68		{ 404. 10 6178 65. $\overline{11}$. 0 8086 91. $\overline{10}$. 0 }	0,8473 0,8536	0,8483					{ 0,8468 0,8513 }	st.	66	{ 505. 10 6288 8196 83. $\overline{11}$. 2 10.0. $\overline{10}$. 0 }	—			—				{ 0,9340 0,9351 }	—														
		{ 5169 65. $\overline{11}$. 1 8195 91. $\overline{10}$. 1 }										—										—	{ 0,8539 0,8589 }	—											
		73. $\overline{10}$. 4																							—	—	{ 0,8559 0,8614 0,8659 0,8704 }	mst.							
		{ 9094 74. $\overline{11}$. 0 }																							0,8716 0,8763	0,8740	{ 0,8759 0,8804 }		—	68	{ 426. 10 64. $\overline{10}$. 6 65. $\overline{11}$. 4 91. $\overline{10}$. 4 92. $\overline{10}$. 0 }	{ 0,9598 0,9645 }	0,9559	{ 0,9590 0,9645 }	m.
		{ 325. 10 65. $\overline{11}$. 2 7296 7187 74. $\overline{11}$. 1 91. $\overline{10}$. 2 }																													—				
{ 314. 11 7297 83. $\overline{11}$. 3 92. $\overline{11}$. 1 }	—	—	{ 0,9760 0,9820 }	—																															
{ 7188 74. $\overline{11}$. 4 }					—				—	{ 0,9870 0,9920 }	—																								
{ 516. 10 92. $\overline{11}$. 2 }						—						—	{ 0,9870 0,9920 }	—																					

Die Aufnahmen wurden mit durch Nickel gefilterter Cu-K-Strahlung mit einer Langmuirkamera ($2R = 99,8$ mm) angefertigt. Als Wellenlängen wurden $Cu\gamma-K_{\alpha_1} = 1,53736$ Å; $Cu\lambda-K_{\alpha_1} = 1,54122$ Å bei der Auswertung eingesetzt. Von Punkt 53 an wurden die $\sin^2 \alpha$ -Werte für die Duplett Komponenten getrennt berechnet.

Tabelle IV.

Mineral:	d_{0001}	$d_{10\bar{1}0}$	a_0	c_0	$a_0 : c_0$	$v_0^{1)}$
Synth.	4,608 Å	7,954 Å	9,185 Å	9,216 Å	1 : 1,0034	673,1 Å ³
Smaragd	± 0,042	± 0,03	± 0,035	± 0,024		
Smaragd	4,585	7,973	9,207	9,170	1 : 0,9960	673,3 Å ³
El Chivor	± 0,041	± 0,01	± 0,025	± 0,022		
Smaragd	4,606	8,103	9,396	9,212	1 : 0,9804	704,3 Å ³
von Muzo	± 0,009	± 0,024	± 0,021	± 0,018		

In ihrer Arbeit über die Struktur des Berylls geben W. L. Bragg und J. West²⁾ als Werte der Gitterkonstanten von Beryll $a_0 = 9,21$ Å, $c_0 = 9,17$ Å und $a_0 : c_0 = 1 : 0,9956$ an. Aus den Debye-Scherrer-Diagrammen, die oben beschrieben sind, ergeben sich ungefähr dieselben Werte. Die Genauigkeit dieser Messungen ist jedoch kleiner als die der Drehkristall-Präzisionsaufnahmen.

Die Ergebnisse der Schwenkaufnahmen stimmen mit dem Befund der Debye-Scherrer-Diagramme quantitativ überein. Aus den Zahlen der Tabelle IV erkennt man, daß die Gitterkonstanten der synthetischen und natürlichen Kristalle verschiedener Vorkommen ähnlich sind, aber entsprechend dem verschiedenen Gehalt an Beimengungen eine gewisse morphotropische Änderung aufweisen. Die synthetischen Kristalle haben die kleinste a_0 -Achse und das absolut kleinste Volumen der Elementarzelle, entsprechend ihrer größeren Reinheit, auch entspricht das Achsenverhältnis am meisten dem isometrischen Wert³⁾. Die Kristalle von El Chivor weisen kleinere Gitterkonstanten als diejenigen von Muzo auf. Diese sowie das Verhalten der synthetischen Kristalle stehen auch im Einklang mit dem verschiedenen spezifischen Gewicht⁴⁾.

4. Schichtliniendiagramme. Schließlich wurden noch Schichtliniendiagramme von natürlichem und synthetischem Bitterfelder Smaragd bei Drehung um die hexagonale Achse aufgenommen. Die Aufnahmen wurden mit Kupfer-K-Strahlung (mit Ni-gefiltert) hergestellt⁵⁾. Der Ver-

1) v_0 ist das Volumen einer Elementarzelle, die von den Achsen a_0 und c_0 gebildet wird.

2) Bragg, W. L., u. West, J., Proc. Roy. Soc. London (A) 111 (1926) 691.

3) Auf die Verdoppelung des kristallographischen Achsenverhältnisses wurde bereits hingewiesen. Das kristallographische A.V. $a : c' = 1 : 0,9978$ stimmt einigermaßen mit dem röntgenographischen A.V. überein, was bei der etwas verschiedenen chemischen Zusammensetzung der von Kokscharow untersuchten Kristalle gegenüber den von mir untersuchten verständlich erscheint.

4) Auf die Morphotropie-Effekte soll an dieser Stelle nicht weiter eingegangen werden, da die verfügbaren Analysen nicht ausreichen.

5) Vgl. Bragg, W. L., The Structure of silicates, Z. Kristallogr. 74 (1930) 262.

gleich ergibt die prinzipielle Übereinstimmung der Interferenzen und der Identitätsperiode parallel zur c -Achse, allerdings treten kleine Intensitätsunterschiede auf, die wohl durch den Eisengehalt des synthetischen Smaragds bedingt sind.

Zusammenfassend ist aus der röntgenographischen Untersuchung zu schließen, daß das Raumgitter des Bitterfelder synthetischen Smaragds mit demjenigen der natürlichen Kristalle im Aufbau wie in den Dimensionen prinzipiell übereinstimmt.

IV. Über den Feinbau der Smaragdkristalle.

Die Kristallstruktur von Beryll ist von W. L. Bragg und J. West (l. c.) bestimmt worden. Im Hinblick auf die folgenden Betrachtungen ist in Fig. 7 nochmals die Struktur in einer Projektion auf die Basisebene dargestellt. Die Struktur besteht aus SiO_4 -Gruppen in Form von nahezu regulären Tetraedern, welche Sechser-

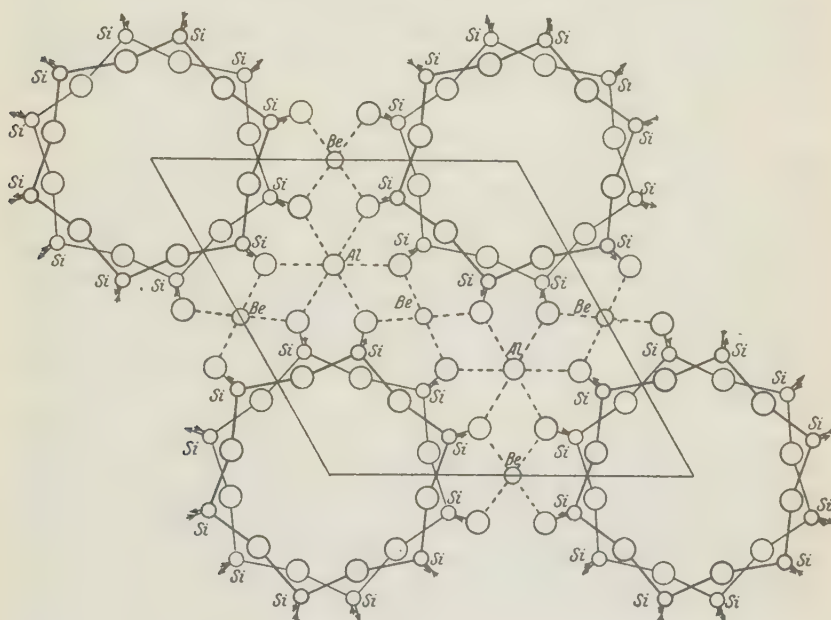


Fig. 7.

ringe um die hexagonalen Drehungsachsen — entsprechend der Raumgruppe D_{6h}^2 — mit der Zusammensetzung Si_6O_{18} bilden. Der in der Fig. 7 dargestellte Elementarkörper (Volumen V_0 nach Tab. IV) enthält 2 Moleküle $Be_3Al_2Si_6O_{18}$. Je 4 verschiedene Ringe sind mit Sauerstoffatomen durch Berylliumatome verkettet, so daß letztere wieder von je 4 Sauerstoffatomen in Form eines fast regulären Tetraeders umgeben werden. Die Aluminiumatome dagegen sind an je 6 O-Atome

von je 6 verschiedenen Ringen (je 3 oberhalb und unterhalb der Tafelebene) gebunden, so daß annähernd oktaedrische AlO_6 -Gruppen entstehen. Die Bindung der *Be*- und *Al*-Atome erfolgt im wesentlichen durch solche *O*-Atome, die jeweils nur an ein *Si*-Atom gebunden sind. *O*-Atome, die zu 2 *Si*-Atomen eines Ringes gehören, sind koordinativ bzw. valenzchemisch als abgesättigt zu betrachten. Die Struktur kann auch als ein aus SiO_4 - und BeO_4 -Tetraedern gebildetes räumliches Gerüstgitter aufgefaßt werden, das ein komplexes Anion darstellt, in dessen Hohlräume die *Al*-Ionen koordinativ eingelagert sind. Interessant ist auch das Auftreten von hohlen Kanälen parallel zu den hexagonalen Achsen, deren Durchmesser angenähert dem eines Sauerstoffions ($\varnothing = 2,70 \text{ \AA}$) entspricht¹).

Hinsichtlich der isomorphen Vertretung der *Si*-, *Al*- und *Be*-Ionen ergeben sich nach der Struktur folgende Möglichkeiten:

1. Vertretung von *Al*-Ionen in Sechserkoordination: Diese könnte erfolgen: a) Durch dreiwertige Ionen entsprechender Größe und Polarisierbarkeit, z. B. Cr^{+3} , Fe^{+3} , Ta^{+3} , V^{+3} , Mn^{+3} usw., ev. auch Ionen wie Ga^{+3} , Sc^{+3} , Y^{+3} , La^{+3} usw. Da aber mit Ausnahme von Ga^{+3} alle genannten Ionen wesentlich größer sind als Al^{+3} , so wird sich beim Einbau derartiger Ionen ein örtlicher Spannungszustand ergeben, das das Gerüst der SiO_4 — BeO_4 -Tetraeder der erforderlichen Dehnung nicht folgen kann. Aus diesem Grunde sollte der Gehalt an derartigen Verunreinigungen praktisch nur sehr gering bleiben, wie dies auch nach den Analysen der Fall ist.

b) Durch zweiwertige Ionen passender Größe und Polarisierbarkeit, z. B. Mg^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} , Fe^{+2} , Mn^{+2} , Ca^{+2} , evtl. auch Zn^{+2} , Cd^{+2} usw. Da aber in diesem Falle ein negativer Ladungsüberschuß bei den Sauerstoffionen entstehen würde, muß gleichzeitig ein Ersatz von Be^{+2} in der Viererkoordination durch höherwertige positive Ionen eintreten, wofür im wesentlichen Al^{+3} in Betracht kommt. Da sich durch den Einbau der letzteren Ionen gleichzeitig das Gittergerüst vergrößert, so ergibt sich mehr Platz für die zweiwertigen Ionen in Sechserkoordinationen, so daß diese Substitution leichter erfolgen kann. Es sollte in diesem Falle also ein gleichzeitiger Ersatz von *Be*- und *Al*-Ionen durch *Al*- (in Viererkoordination) und zweiwertige Metallionen erfolgen²).

c) Durch einwertige Ionen passender Größe und Polarisierbarkeit, z. B. Li^+ , Na^+ usw. Aus dem gleichen Grunde wie oben muß dann gleichzeitig ein Ersatz von Be^{+2} durch höherwertige geeignete Ionen, z. B. Al^{+3} oder Si^{+4} usw. stattfinden, oder es muß ein Teil der Sauerstoffionen durch Hydroxyl- bzw. andere einwertige Ionen ersetzt werden. In letzterem Falle würde der mit Alkaligehalt meistens verbundene reichliche Wassergehalt des Berylls erklärbar sein.

2. Vertretung von *Be*-Ionen in Viererkoordination. Diese kann, ähnlich wie oben, durch andere Ionen geeigneter Größe und Ladung, z. B. Mg^{+2} ,

1) Näheres vgl. E. Schiebold: Kristallstruktur der Silikate, 2. Teil; Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften 12, 1933. Die Deutung der Beryllstruktur als dreidimensionales Gerüstgitter erfährt durch die neueren Untersuchungen von Cl. Schaefer und seinen Mitarbeitern im Ultrarotgebiet eine Bestätigung. (Cl. Schaefer, F. Matossi u. K. Wirtz, Z. Physik 89 (1934) 240).

2) Evtl. käme auch ein Ersatz von Al^{+3} — durch Beryllionen — in Betracht, evtl. unter gleichzeitigem Ersatz von Be^{+2} in Viererkoordinationen durch Si^{+4} bzw. Al^{+3} , wodurch gewisse Beziehungen zum Phenazitgitter abgeleitet werden können.

Al^{+3} , Si^{+4} usw. erfolgen, soweit diese in Viererkoordination bez. Sauerstoff auftreten. Aus den Ionenradien läßt sich folgern, daß der Einbau derartiger Ionen mit einer mehr oder minder großen Gitterdehnung verknüpft sein wird, wie bereits oben bemerkt wurde. Zur Herstellung der Elektroneutralität der Basiszelle muß bei Einbau höherwertiger Ionen ein gleichzeitiger Ersatz von Al -Ionen in Sechserkoordination durch geringerwertige Ionen bzw. auch von Si -Ionen in den Sechserringen erfolgen.

3. Vertretung von Si -Ionen in Viererkoordination: Es ist denkbar, daß auch Si -Ionen in den Sechserringen, ähnlich wie in anderen Silikatstrukturen (z. B. in Tridymit und Nephelin), durch andere Ionen, z. B. Al - und Be -Ionen bis zu einem gewissen Grade ersetzt werden können. In diesem Falle muß aber zur Kompensation der negativen Überschußladungen der Sauerstoffbrückenatome eine zusätzliche (koordinative) Bindung derselben an andere Kationen vorgenommen werden. Dies kann entweder dadurch geschehen, daß a) diese Sauerstoffionen des Ringes mit an höherwertige Ionen gebunden werden, die an Stelle der Be - und Al -Ionen eingebaut werden, oder daß b) zusätzliche Kationen in die Hohlräume auf den hexagonalen Schraubenachsen aufgenommen werden. Auf eine derartige Möglichkeit hat bereits W. L. Bragg¹⁾ im Hinblick auf das Vorhandensein von Helium und Caesium im Beryll hingewiesen. Dies dürfte aber auch für die Einlagerung von K - und Na -Ionen sowie anderer größerer einwertiger Ionen und für H_2O -Moleküle in Betracht kommen, wobei die Lagerung und die Bindungsverhältnisse ähnlich wie im Nephelinitgitter sein könnten²⁾.

Im Falle der Einlagerung von Alkaliionen und evtl. Wasser in die Hohlräume der Sechserringe würde das spez. Gewicht größer sein als im normalen Beryllgitter, was zur Prüfung dieser Hypothese benutzt werden könnte.

Leider ist der Chemismus der verschiedenen Beryllvorkommen bisher noch zu wenig erforscht, als daß schon an dieser Stelle in eine Diskussion über die oben genannten Substitutionsmöglichkeiten und die isomorphe Vertretbarkeit durch Fremdatome eingetreten werden könnte³⁾. Jedenfalls ist die in der Literatur gewöhnlich zur Erklärung des Alkaligehalts herangezogene Behauptung, daß ein zweiwertiges Be -Atom durch zwei einwertige Alkaliatome ersetzt wird, nach Art der Gitterstruktur ausgeschlossen, da für die doppelte Menge keine strukturell gleichwertigen Gitterplätze vorhanden sind.

Es wurde bereits bemerkt, daß infolge der Gerüstgitterstruktur des Berylls ein isomorpher Ersatz der Be -, Al - und Si -Ionen durch Fremdionen nur in ganz beschränkter Menge in Betracht kommt. Es ist daher zu vermuten, daß der größte Teil der in den Analysen gefundenen Beimengungen — wohl infolge von Schwierigkeiten der Trennung — aus anderen Mineralien herrührt, die mit dem Beryll paragenetisch vorkommen und z. T. sehr innig damit verwachsen sind (vgl. S. 438). Zum Beispiel dürfte der größte Teil des gefundenen Calciums aus der Beimengung von Calcium-

1) Bragg, W. L., The Structure of Silicates, Z. Kristallogr. **74** (1930) 262.

2) Vgl. E. Schiebold, a. a. O.

3) Vgl. hierzu: P. Niggli, Z. Kristallogr. **56** (1924) 12, 167; **63** (1926) 49; **74** (1930) 375, 435; **75** (1930) 228, 502; **76** (1931) 223. V. M. Goldschmidt, Kristallchemie und Röntgenforschung, in: Ergebn. der Techn. Röntgenkunde, 2. Bd., S. 151—182. 1931. — Ferner bez. der Elektroneutralität: Pauling, L., J. Amer. chem. Soc. **51** (1929) 1010.

mineralien (Kalkspat, Flußspat, Parisit u. a. m.) herrühren, wie z. B. beim Smaragd von Muzo. In ähnlicher Weise kann ein höherer Alkaligehalt durch Glimmerbeimengungen, von Silicium durch Quarz, von *Fe*- und *Mg*-Ionen durch Einschlüsse von Hydroxyden, von Ionen der seltenen Erden durch Nadelchen von Xenotim usw. erklärt werden. Es soll auch aus diesem Grunde auf eine weitere Erörterung der Beziehungen zwischen Chemismus und Struktur der Berylle an dieser Stelle verzichtet werden, da dies einer viel eingehenderen systematischen Untersuchung bedarf.

V. Untersuchung der physikalischen Eigenschaften.

1. Spezifisches Gewicht. Das spezifische Gewicht des Smaragds ist relativ niedrig und liegt bei natürlichen Kristallen zwischen den Grenzen 2,63 bis 2,80, im Mittel bei 2,7. In Anbetracht der großen Schwankungen wurden die spezifischen Gewichte der mir zur Verfügung stehenden natürlichen Kristalle sorgfältig nach der Schwebemethode bestimmt zum Zwecke des Vergleichs mit dem spezifischen Gewicht der synthetischen Kristalle. Die angegebenen Werte sind jeweils Mittelwerte von drei unabhängigen Messungen an verschiedenen Bruchstücken des gleichen Materials, da die Kristalle und Präparate gemäß der kristallographischen Untersuchung nicht einheitlich waren. Eine Wiederholung der Messungen an den viel klareren, für die optischen Untersuchungen angefertigten Schliffen lieferte tatsächlich (stets) etwas höhere Werte des spezifischen Gewichts als die Messungen an den Bruchstücken, vor allem auch wegen der geringeren Zahl von Rissen und Luftblasen. Die Zahlen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle V. Spezifisches Gewicht von Smaragdkristallen verschiedener Herkunft.

I. Synthetischer Smaragd (I. G. Farbenindustrie-Bitterfeld)	
Bruchstücke	$d_{20}^4 = 2,655$
Platte aus größerem Kristall.	2,652
Platte aus kleinerem Kristall	2,645
II. Smaragd von »El Chivore, Columbia	
Bruchstücke	2,692
Schliff.	2,695
III. Smaragd von Muzo, Columbia	
Bruchstücke	2,687
Schliff.	2,693
IV. Smaragd von New Chivor, Transvaal	
Bruchstücke	2,757
Schliff.	2,762
V. Smaragd von Jekaterinenburg (Ural)	
Bruchstücke	2,734
Schliff.	2,731
VI. Geschliffener Smaragd (Muzo ?) (vgl. S. 441)	2,730

Die Zahlen der natürlichen Smaragde liegen innerhalb der in der Literatur angegebenen Grenzen. Auch die synthetischen Kristalle wiesen untereinander größere Abweichungen in den spezifischen Gewichten auf; der Mittelwert des spez. Gewichts 2,651 ist aber deutlich niedriger als derjenige der natürlichen Kristalle. Dies steht in gutem Einklang mit der großen Reinheit der synthetischen Smaragde, insbesondere mit dem Fehlen merklicher Mengen von Schwermetallen (außer *Fe*).

Aus den mit Hilfe von röntgenographischen Präzisionsmessungen ermitteltem Volumen der Elementarzelle (vgl. Tab. IV S. 452) berechnet man als spez. Gewicht für synthetischen Beryll unter Benutzung der Formel $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ (Molekulargewicht 537,36) eine »röntgenographische Dichte« $s = 2,635$. Diese ist noch etwas niedriger als oben für den synthetischen Smaragd gefunden wurde, und man muß annehmen, daß infolge der Verunreinigungen (insbesondere durch Chrom und Eisen) tatsächlich das Molekulargewicht höher ist als hier angenommen wurde. In ähnlicher Weise lassen sich die Unterschiede erklären, die zwischen der röntgenographisch gefundenen Dichte von natürlichem Smaragd und der beobachteten Dichte (vgl. Tab. V) auftreten (z. B. beim Smaragd von El Chivor: $s = 2,634$ an Stelle von 2,760 im Mittel und beim Smaragd von Muzo: $s = 2,518$ an Stelle des gefundenen Wertes $s = 2,687 - 2,693$). Vielleicht kommt auch hier eine zusätzliche Einlagerung von Alkali und Wasser in das Gitter in Betracht, wie oben angedeutet wurde, Genaueres läßt sich aber vorläufig nicht feststellen¹⁾.

Aus den Zahlen geht also hervor, daß natürliche und synthetische Smaragde verhältnismäßig einfach durch Bestimmung des spezifischen Gewichts unterschieden werden können.

2. Spaltbarkeit. Die Spaltbarkeit ist bei natürlichen Smaragden nicht besonders deutlich ausgeprägt; am ehesten ist sie noch nach der hexagonalen Basisfläche wahrnehmbar, sehr unvollkommen nach den Flächen des hexagonalen Prismas. Die Kristalle sind im allgemeinen recht spröde und geben beim Zerschlagen einen sehr schönen muscheligen Bruch.

Dieses Verhalten steht auch im Einklang mit dem Feinbau des Berylls. Bei Betrachtung der Fig. 7 drängt sich der Gedanke auf, daß eine Trennung der in sich sehr festen $(SiO_4)^{-4}$ -Sechseringe beim Zerspalten nicht wahrscheinlich ist, sondern daß vielmehr die Trennungsebene zwischen den Sechseringen verlaufen wird, wo die *Be*- und *Al*-Atome eingelagert sind. Dies entspricht aber genau den Flächen des Prismas erster Stellung. Wegen der relativ hohen Festigkeit der (*Al*-*O*)- und (*Be*-*O*)-Bindung im Vergleich zur (*Si*-*O*)-Bindung wird jedoch die Trennung sehr erschwert sein, so daß eine vollkommene und glatte Spaltbarkeit schon auf Grund dieser qualitativen Betrachtung ausgeschlossen ist. Ähnlich verhält es sich mit der Spaltbarkeit nach der Basisfläche. Auch in den Ebenen parallel zu (0001) werden

1) Das spez. Gewicht der sog. Gemelos im Smaragd von Muzo ist nach F. Bernauer l. c. ebenfalls ziemlich schwankend zwischen 2,680 und 2,701. Kleine Splitter mit dunklem Kern ergaben $s_{20}^4 = 2,699 - 2,709$, größere Platten parallel zur Basis 2,648—2,691. Nach Bergt (zit. bei Bernauer) beträgt das spez. Gewicht des Smaragds von Muzo 2,653.

die Sechseringe durch die eingelagerten *Al*- und *Be*-Atome verknüpft, so daß prinzipiell eine Trennung zwischen den Sechseringen verlaufen müßte. Wegen der vergleichbaren Größe der Wertigkeiten der Kationen wird aber auch hier wieder mehr ein unregelmäßiges Zerteilen des Gitters als eine ausgeprägte ebene Spaltbarkeit eintreten.

Die synthetischen Smaragde haben ebenfalls keine ausgeprägte Spaltbarkeit, können also dadurch nicht von den natürlichen Kristallen unterschieden werden. Infolge der viel feineren Schichtung nach {0001} erscheint aber die Spaltbarkeit nach der Basis weniger ausgeprägt und kaum besser als die nach {10 $\bar{1}$ 0}.

3. Härte. Die Härte der natürlichen Smaragdkristalle beträgt 7,5—8 nach der Mohsschen Skala, ist also für Edelsteine ziemlich niedrig. Trotzdem ist eine sehr schöne und feine Politur möglich, welche allerdings beim Gebrauch der Steine nicht so gut erhalten bleibt wie bei härteren Edelsteinen. Die Härte der synthetischen Kristalle liegt zwischen 7,5 und 7,75—8, da Zirkon und Turmalin noch geritzt werden, Topas dagegen nicht.

Die Härte ist also kaum von derjenigen der natürlichen Kristalle verschieden, eher etwas höher, womit auch die vorzügliche Polierfähigkeit der synthetischen Steine übereinstimmt.

VI. Optische Eigenschaften.

1. Durchsichtigkeit. Natürliche Smaragdkristalle sind nur selten vollkommen durchsichtig. Sie enthalten vielmehr sehr häufig Risse und Poren, stellenweise Flüssigkeits- und Lufteinschlüsse, ebenso Fremdeinschlüsse, die mitunter scharen- und streifenweise angeordnet sind (vgl. S. 441). Die Steine zeigen daher oft wolkige Trübungen, Fahnen, Federn und dergleichen. Auch die synthetischen Steine weisen derartige Fehler auf, wenngleich zu bemerken ist, daß ihre Durchsichtigkeit im allgemeinen besser ist als die der natürlichen Steine. Dies kann natürlich auch daran liegen, daß die von mir untersuchten Proben der verschiedenen Fundorte keine besonders schönen und auserlesenen Stücke waren, da heute für solche ganz klaren natürlichen Kristalle Liebhaberpreise gezahlt werden müssen. Die mikroskopischen Verhältnisse eines guten Steines sind aus Fig. 2 ersichtlich (vgl. S. 441).

Von Interesse ist die Beobachtung, daß die Smaragde von El Chivor durchsichtiger erscheinen als die Kristalle von Muzo, da sie weniger Fremdeinschlüsse aufweisen, worauf auch ihre kleineren Gitterkonstanten hindeuten.

2. Glanz und Feuer. Infolge seiner verhältnismäßig niedrigen Lichtbrechung kann der Smaragd auch im geschliffenen Zustand niemals ein solches Farbenspiel zeigen wie der Diamant. Seine Schönheit beruht

vielmehr auf dem starken Glanz und der schönen grünen Eigenfarbe, unterstützt durch eine vorzügliche Politur.

Die synthetischen Steine weisen — ähnlich wie das natürliche Material — einen sehr starken Glasglanz auf, auch die Politur der mir vorgelegten geschliffenen Proben ist als sehr gut zu bezeichnen.

3. Brechung und Doppelbrechung. Die Kristalle von Beryll und seine Abarten wie Smaragd, Aquamarin usw. sind optisch einachsige-negativ doppelbrechend. Brechung sowie Doppelbrechung sind relativ niedrig. In der Literatur werden als Mittelwerte $n_{\omega} = 1,582$, $n_e = 1,576$, $n_e - n_{\omega} = -0,006$ angegeben. Beim Smaragd von Muzo wurden für grünes Licht die Werte $n_{\omega} = 1,584$ und $n_e = 1,578$; $n_e - n_{\omega} = -0,006$ gefunden; für sibirischen Aquamarin die Werte $n_{\omega} = 1,582$ und $n_e = 1,576$; $n_e - n_{\omega} = -0,006$.

Die Bestimmung der Brechungsindizes von den mir zur Verfügung gestellten natürlichen und synthetischen Steinen erfolgte mit Hilfe des Refraktometers nach Pulfrich an geschliffenen Platten im Natriumlicht. Die Ergebnisse der Messungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle VI. Brechungsindizes und Doppelbrechung natürlicher und synthetischer Smaragdkristalle in Na-Licht.

	n_{ω}	n_e	$n_e - n_{\omega}$
1. Synthet. Smaragd (I. G. Farben)	1,566	1,559	— 0,007
2. Natürl. » El Chivor, Col.	1,575	1,569	— 0,006
3. » » von Muzo ¹⁾ Col.	1,578	1,571	— 0,007
4. » » New Chivor	1,595	1,589	— 0,006
5. » » Jekaterinenburg	1,586	1,580	— 0,006
6. Geschliff. » (Muzo ?)	1,583 ₅	1,577 ₆	— 0,0057 ₆

Die Orientierung der aus den Kristallbruchstücken geschliffenen Platten wurde außer auf optischem Wege mit Lauediagrammen nachgeprüft, da letztere gegenüber kleinen Abweichungen viel empfindlicher in bezug auf die Lage der Interferenzpunkte sind. Bei den geschliffenen Steinen ergab sich, daß die untere Grundfläche der Facetten ziemlich genau mit der hexagonalen Basisfläche des Smaragdkristalls übereinstimmt (Abweichung höchstens 1—2°).

Die Brechungsindizes der untersuchten natürlichen Steine sind untereinander ziemlich verschieden, entsprechend der veränderlichen chemischen Zusammensetzung. Die relativ niedrigen Werte finden sich beim Smaragd von El Chivor und auch von Muzo. Der unter Nr. 6 in Tab. IV

1) F. Bernauer gibt in der bereits zitierten Arbeit für Smaragd von Muzo folgende mit Hilfe des Totalreflektometers an einem Kristallzylinder (parallel c geschliffen) gefundene Brechungsindizes an: $n_{\omega} = 1,5690$ bzw. 1,5683; $n_e = 1,5632$ bzw. 1,5626; Doppelbrechung $n_e - n_{\omega} = -0,0058$ bzw. — 0,0057.

aufgeführte geschliffene Smaragd, der angeblich von Muzo herrührt, zeigt erheblich höhere Brechungsindizes als für dieses Vorkommen in der Literatur ($n_e = 1,5738$; $n_o = 1,5796$ nach Des Cloizeaux)¹⁾ angegeben werden und als es auch nach unseren Messungen der Fall ist. Es ist zu vermuten, daß es sich bei diesem Stein um einen brasilianischen Smaragd handelt. Z. B. werden für Smaragd von Serra de Grao Mogor (Brasilien) die Werte $n_e = 1,57592$; $n_o = 1,58182$ (Na-Licht) angegeben²⁾.

Die Brechungsindizes des Bitterfelder synthetischen Smaragds haben die niedrigsten Werte von allen untersuchten Kristallen, wahrscheinlich infolge ihrer geringen Verunreinigungen. Diese relativ niedrige Lichtbrechung steht auch mit dem Raumgitterbau des Berylls im Einklang³⁾.

Die negative Doppelbrechung ($n_e - n_o$) ist bei allen untersuchten natürlichen und synthetischen Smaragdkristallen relativ niedrig und liegt innerhalb der in der Literatur angegebenen Werte. Die in der Tabelle VI angeführten Werte der Doppelbrechung sind nur vorläufige Werte; da die Messungen nicht sehr genau waren, es sind Versuche im Gange, die Brechungsindizes und die Dispersionsverhältnisse der synthetischen Smaragde mit Hilfe der Prismenmethode genauer zu studieren.

4. Farbe und Absorptionsvermögen.

Die Farbe der natürlichen Smaragdkristalle stellt eine ganz ausgesprochene Farbnuance dar, die nach ihrem Aussehen als »smaragdgrün« bezeichnet wird. Es kommen indessen auch andere Farbnuancen nach »grasgrün«, »gelbgrün« usw. vor, ins Blaue gehende Farbtöne sind jedoch ausgeschlossen. Die Farbverteilung ist nur selten vollkommen homogen und hängt offensichtlich mit dem bereits erwähnten Schichtenbau und Einschlüssen der Smaragdkristalle zusammen.

Die Entstehung der Färbung beim Smaragd wird hauptsächlich dem Chromgehalt zugeschrieben, da es auch vollkommen farblose Berylle gibt. Die Farbdichte ändert sich stark mit dem Chromgehalt (z. B. 0,41% Cr_2O_3 bei hellerem und 0,49% bei dunklerem uralischen Smaragd). Insbesondere fanden Johnsen und Gehlen⁴⁾ in den Smaragden von Muzo (Columbia) 0,4% Cr_2O_3 . Auch spektroskopisch sind die Chromlinien sehr deutlich vorhanden und auch noch bei ganz blaßgefärbten Steinen zu finden. Wild und Klemm haben den Zusammenhang zwischen Farbdichte und Chromgehalt auf diesem Wege nachgewiesen⁵⁾. Bei dunklen Exemplaren ist auch ein Vanadiumgehalt spektroskopisch zu erkennen. Dieses Färbungsmittel hat beispielsweise Miethe bei seinem synthetischen Smaragd verwendet. Bei grünen Beryllen findet sich in den meisten Analysen Eisengehalt, der proportional zur Farbdichte ist⁶⁾.

1) Des Cloizeaux, Mineralogie. 1862. S. 366 (für grünes Licht).

2) Schrauf, S.-B. Akad. Wiss. Wien 42 (1860) 116.

3) Vgl. Schiebold, E., Kristallstruktur der Silikate, I. c., S. 277.

4) Johnsen u. Gehlen, Mitt. d. Reichsverb. dt. Juweliere usw., H. 48, 1928.

5) Wild u. Klemm, I. c.

6) Vgl. Bauer-Schloßmacher, Edelsteinkunde, I. c., S. 196/197.

Nachdem bei dem synthetischen Bitterfelder Smaragd ein Eisengehalt analytisch festgestellt wurde, erschien es wichtig, Absorptionsmessungen an den verschiedenen natürlichen und den synthetischen Smaragdkristallen vorzunehmen, vor allen Dingen auch im Hinblick auf die etwas dunklere Färbung der synthetischen gegenüber den natürlichen Steinen. Absorptionsmessungen werden in diesem Falle sehr erschwert durch die geringe Farbdichte der natürlichen Smaragde, da infolge der Unregelmäßigkeiten des Kristallbaues und wegen der Einschlüsse in den mir zur Verfügung stehenden natürlichen Steinen dickere Schiffe nicht benutzt werden konnten. Bei den synthetischen Steinen machte sich ebenfalls der genannte Schichtenbau, besonders bei den Schliffen nach der Basis störend bemerkbar. Die vorliegenden Messungen wurden entsprechend ihrem mehr provisorischen Charakter mit Hilfe eines Spektrodensographen nach Goldberg ausgeführt¹⁾, dessen vorzügliche Verwendbarkeit für kristallographische Zwecke von F. Rinne und S. Rösch bewiesen wurde²⁾³⁾. Dieser Apparat ermöglicht es in sehr übersichtlicher Weise die Durchlässigkeit der Probe als Funktion der Wellenlänge unmittelbar graphisch zu registrieren, und man bekommt auf diese Weise in kurzer Zeit eine angenäherte Vorstellung der Absorptionsverhältnisse. Natürlich ist die Genauigkeit der Messungen nicht mit denjenigen der exakten Absorptionsphotometer zu vergleichen, die aber viel mehr methodische Schwierigkeiten verursachen. Es ist für die quantitative Bestimmung der Durchlässigkeit noch der Einfluß zu berücksichtigen, welcher infolge des Lichtverlustes durch Reflexion an den Begrenzungsflächen des Schliffes entsteht. Hierfür hat J. Ehlers⁴⁾ eine rechnerisch gut brauchbare Formel angegeben, die von S. Rösch tabuliert worden ist (l. c.).

Die gefundenen Zahlen sind in der Tabelle VII zusammengestellt; darin bedeutet die Zahl 1 vollkommene Durchlässigkeit, die Zahl 0 vollkommene Absorption. Eine Trennung der Absorption für den ordentlichen und den außerordentlichen Strahl konnte mit diesem Instrument nicht

1) Goldberg, E., *Melliands Textilberichte*, 1927, Nr. 5.

2) Rinne, F., u. Rösch, S., *Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont.* 57 (A) (1928) 823.

3) Der Apparat wurde von der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellt. Für die Überlassung zu den vorliegenden Messungen bin ich Herrn Privatdozent Herrn Dr. S. Rösch (jetzt Wetzlar) zu Dank verpflichtet. Auf die Beschreibung des Apparates muß hier verzichtet werden unter Hinweis auf die genannten Originalarbeiten. Jeder Punkt der Kurven wurde durch wenigstens zwei Messungen festgelegt innerhalb des Wellenlängengebietes von 700—400 m μ .

4) Ehlers, J., *Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont.* 11, 1897.

vorgenommen werden, da dies einer besonderen Zusatzeinrichtung bedurft hätte. Die Werte der Tabelle beziehen sich daher auf natürliches Licht. Da die Dicke der Platten zwecks möglicher Ausnutzung des Materials etwas verschieden war, so sind die Zahlen der Tabelle hinsichtlich der einzelnen Vorkommen untereinander nicht quantitativ vergleichbar, dies gilt nur für die Zahlen innerhalb jeder Horizontalreihe.

Tabelle VIII. Relative Durchlässigkeit verschiedener Smaragdkristalle für natürliches Licht in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

Mineral	$\lambda =$ 700 $m\mu$	650	600	550	500	450	400 $m\mu$
1. Synthet. Smaragd (Dicke = 0,740 mm)	0,0794	0,0316	0,0380	0,0550	0,0661	0,0617	0,0355
2. Smaragd: El Chivor (Dicke = 0,985 mm)	0,3890	0,3162	0,3162	0,3981	0,6026	0,3890	0,2455
3. Smaragd: von Muzo (Dicke = 0,995 mm)	0,3162	0,1905	0,1995	0,2512	0,2630	0,1585	0,1413
4. Smaragd: New Chiv. (Dicke = 0,930 mm)	0,1122	0,0741	0,0407	0,0891	0,01413	0,0501	0,0316
5. Smaragd: Jekaterinenbg. (Dicke = 1,755 mm)	0,4169	0,3981	0,3981	0,3162	0,4786	0,3981	0,3311

In den Fig. 8 a, b, c sind eine Anzahl von Durchlässigkeitskurven natürlicher und synthetischer Smaragde wiedergegeben, die nach dieser Methode erhalten wurden. Wie diese Figuren und die Zahlen der Tabelle VII ergeben, tritt bei allen untersuchten Smaragdkristallen ein Maximum der Durchlässigkeit bzw. Minimum der Absorption für gewöhnliches Licht im grünen Teil des Spektrums bei etwa 500 $m\mu$ auf. Die synthetischen und die natürlichen Steine zeigen danach keinen Unterschied. Aus der Fig. 8 geht hervor, daß anscheinend noch ein Maximum der Absorption zwischen 600—650 $m\mu$ vorhanden ist, das sich bei den synthetischen Steinen am weitesten nach links verschoben hat. Die Figur deutet auch noch weitere Differenzierungen der Absorption an, worauf aber wegen des provisorischen Charakters der Messungen nicht eingegangen werden soll. Die Lage des Absorptionsminimums stimmt sehr gut mit einer älteren Angabe von F. Exner¹⁾ überein, welcher bei natürlichem Smaragd (aus dem Wiener Hofmuseum) ein Maximum der Durchlässigkeit bei 500 $m\mu$ gefunden hatte. Es zeigt sich auch eine ungefähre Übereinstimmung in der

1) Exner, F., S.-B. Wien. Akad. Math.-nat. Klasse 11, Abt. IIa, Juli 1903.

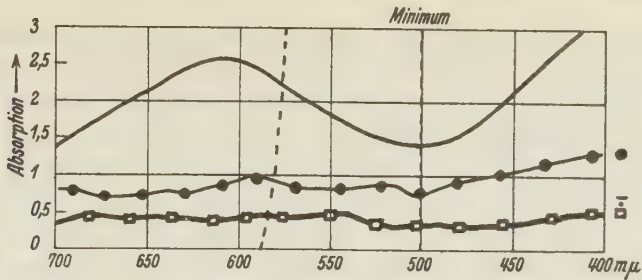


Fig. 8a.

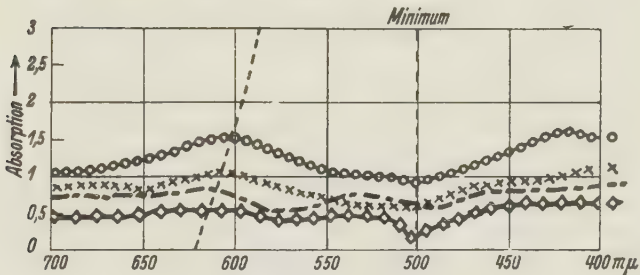


Fig. 8b.

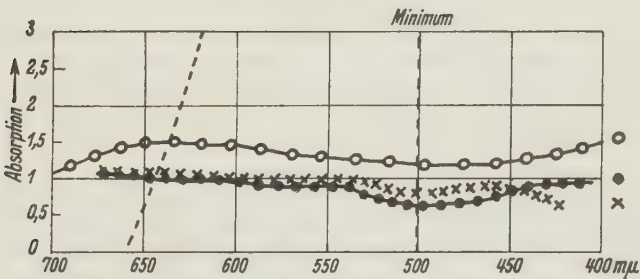


Fig. 8c.

Fig. 8. Absorptionskurven von natürlichem und synthetischem Smaragd. Aufgenommen mit Hilfe des Goldberg'schen Densographen. Abszissen: Wellenlängen in μ . Ordinaten: Extinktion in logarithmischem Maß (z. B. bedeutet die Zahl 1, daß $\frac{1}{10}$ der auffallenden Lichtenergie durchgelassen wird, die Zahl 2: $\frac{1}{100}$ usw.).

Im Einzelnen sind folgende Absorptionskurven wiedergegeben:

- Fig. 8a. { ————— Geschliffener und facettierter Stein (natürlicher Smaragd).
●●●●● Smaragd von Jekaterinenburg, Dicke des Schiffs 1,045 mm.
□□□□□ desgl. Schliffdicke 1,755 mm.
- Fig. 8b. { ○○○○○○ Smaragd von New Chivor, Schliffdicke 0,930 mm.
××××× desgl. Dicke 0,938 mm.
————— Smaragd von Muzo, Schliffdicke 0,995 mm.
◇◇◇◇◇ Smaragd von El Chivor, Dicke 0,895 mm.
- Fig. 8c. { ○○○○○○ Synthetischer Smaragd (1934) Schliffdicke 0,740 mm.
●●●●● desgl. Dicke 1,500 mm.
××××× desgl. Dicke 1,398 mm.

Lage des Absorptionsminimums mit anderen grünen Edelsteinen, die wegen ihrer ähnlichen Farbe bei oberflächlicher Betrachtung mit Smaragd verwechselt werden könnten. Beispielsweise liegt beim grünen Turmalin ein Absorptionsminimum bei $556\text{ m}\mu^1$, ebenso beim Diopsid, beim Dioptas liegt das Minimum für den ordentlichen Strahl bei $517\text{ m}\mu$, für den außerordentlichen Strahl bei $527\text{ m}\mu$ und beim Kupferuranit bei $556\text{ m}\mu$. Die Absorption zeigt aber bei näherer Untersuchung ihres Verlaufes charakteristische Unterschiede gegenüber derjenigen des Smaragds.

Die Färbung der Smaragdkristalle ist in der Literatur im Zusammenhang mit dem Chromgehalt gebracht worden, und man schreibt häufig dem Chromion allein die färbende Wirkung zu. In diesem Falle müßte das Absorptionsminimum jedoch unabhängig von der Kristallstruktur stets an der gleichen Stelle des Spektrums liegen, was nicht der Fall ist. Der Verlauf der Absorption ist vielmehr von dem Auftreten von Absorptionslinien im ultraroten und im ultravioletten Teil des Spektrums abhängig und steht in engem Zusammenhang mit der Gitterstruktur infolge der Wechselwirkung der Gitteratome und Elektronen untereinander. Es ist bekannt, daß gerade bei den stark färbenden Ionen von Chrom, Eisen, Mangan, Kupfer usw. infolge des unvollständigen Aufbaues ihrer Elektronenzwischenschale (Übergangsmetalle) das Verhalten der Resonanzelektronen stark vom Bindungstyp der Ionen abhängig ist. Es wird dadurch verständlich, warum einmal beim gleichen Chromion eine rote Farbe auftritt, wie z. B. im Rubin, andererseits eine grüne Farbe wie im Smaragd. Dabei spielt selbstverständlich auch die Menge der Chromionen eine Rolle, wie besonders C. Doelter gefunden hat, wonach z. B. Korund durch die richtige Dosis Chromoxyd rot, durch zuviel dagegen grün gefärbt wird. Inwiefern der Eisengehalt der synthetischen Smaragde die durch Chromgehalt bedingten Absorptionsstellen verändert, konnte noch nicht festgestellt werden.

5. Dichroismus. Bei natürlichen Smaragdkristallen werden Strahlen (ϵ) mit der Schwingungsebene parallel zur c -Achse stärker absorbiert als Strahlen (ω) mit Schwingungsebene senkrecht zur c -Achse. Demgemäß wechselt die Farbe zwischen »smaragdgrün« bzw. gelblichgrün bei Schwingungen parallel ω und blaugrün parallel ϵ .

Bei den synthetischen Smaragden ist entsprechend ihrer tieferen Färbung bei gleicher Schichtdicke der Dichroismus stärker als bei den von mir untersuchten natürlichen Kristallen. Die Farbe liegt zwischen hellblaugrün bei Schwingungen parallel ω und dunkelgrün bei Schwingungen parallel ϵ . Sie ist aber wegen der oben beschriebenen Störungen niemals völlig gleichmäßig.

6. Änderungen der Farbe durch Erhitzung und Bestrahlung. Bei Erhitzung natürlicher Smaragdkristalle macht sich keine Farbänderung bemerkbar, woraus hervorgeht, daß die Farbe nicht durch organische Beimengungen bedingt sein kann, wie sie z. B. im Smaragd

1) Vgl. Ehlers, J., l. c., sowie Ites, P., Diss. Göttingen 1903.

von Muzo analytisch gefunden wurden. Dagegen steht die Auffassung, daß die Färbung des Smaragds wesentlich infolge des Chromgehalts auftritt, mit dem Verhalten bei der Erhitzung in bestem Einklang¹⁾²⁾. Durch Ultraviolettbestrahlung erleiden natürliche Smaragdkristalle keine Änderung, während z. B. Kristalle von Chromoxyd eine grüngelbe bis gelbe Farbe annehmen. Ebenso bewirkt Bestrahlung mit Röntgen- sowie Kathoden- und Radiumstrahlen keine wesentliche Änderung der Farbe von Smaragdkristallen²⁾. Die Einwirkung der Erhitzung und Bestrahlung auf synthetische Kristalle wurde bisher noch nicht systematisch untersucht, so daß erst später darüber berichtet werden kann.

7. Fluoreszenz- und Phosphoreszenzerscheinungen.

a) Aus der Literatur ist folgendes Verhalten der natürlichen Smaragdkristalle bei Bestrahlung mit Licht verschiedener Wellenlänge zu entnehmen:

Sichtbares Licht: Fluoreszenz rot, bei hellen Steinen stärker als bei dunkeln.

Ultraviolettes Licht: Fluoreszenz grün, mit verschiedner Stärke je nach der Farbe des vorgeschalteten Filters und etwas verschieden nach dem Vorkommen³⁾.

Röntgenlicht: Schwachrote Fluoreszenz.

Kathodenstrahlen: Fluoreszenz je nach dem Fundort dunkelrot bis lichtrot⁴⁾.

Radiumstrahlen: Keine Fluoreszenz.

Der synthetische grüne Smaragd von Hautefeuille und Perrey leuchtete im Kathodenstrahl intensiv rot auf, bei α -Strahlen entsteht eine schwachgrüne Thermophosphoreszenz. Smaragdinglas zeigt im Röntgenstrahl keine, im Kathodenstrahl grüne Fluoreszenz.

1) Vgl. Bauer-Schloßmacher, Edelsteinkunde, I. c., S. 529.

2) Anm. w. d. Korr. Nach Versuchen von Schmidt und Baier*) tritt beim Erhitzen des Berylls von Nertschinsk (Farbe hellgrün bis honigbraun) zwischen 200—600° eine bleibende Änderung der Doppelbrechung auf, die mit dem Verschwinden der Gelbfärbung zusammenhängt.

Eine Thermolumineszenz konnte beim Beryll nicht beobachtet werden**).

3) Anm. w. d. Korr. Nach H. und K. Krejci-Graf***) tritt bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht im Beryll eine »seegrüne« Fluoreszenz auf, die nach der Ostwaldschen Farbenskala der Bezeichnung 83ge entspricht. (Die Farbe bei Tageslicht entspricht danach 96ge.)

4) Pochettino†) beobachtete z. B. beim grünen Beryll von Elba und beim gelben, halbdurchsichtigen Beryll von Schaitanka eine hellblaue parallel zur c-Achse polarisierte Fluoreszenz, beim farblosen Beryll von Elba eine rote Lumineszenz bei Einwirkung von Kathodenstrahlen. Synthetischer Beryll von Hautefeuille und Perrey zeigte in Kathodenstrahlen eine rötliche Lumineszenz ohne nachweisbare Spuren von Polarisation.

*) Schmidt, W., u. Baier, E., Z. Kristallogr. 68 (1928) 477.

**) Köhler, A., u. Leitmeier, H., Z. Kristallogr. 87 (1934) 163.

***) Krejci-Graf, H. u. K., Z. Kristallogr. 88 (1934) 260.

†) Pochettino, Z. Kristallogr. 51 (1913) 115, 123, 124, 125.

b) Eigene Prüfungen der Fluoreszenz im ultravioletten Licht. Es erschien zum Zwecke einer Unterscheidungsmöglichkeit der natürlichen und synthetischen Smaragdkristalle von Wichtigkeit, an den untersuchten Proben die Fluoreszenz im Ultraviolett zu prüfen. Hierzu wurde eine Quarzlampe mit Selbstzündung unter Vorschaltung eines Ultraviolettfilters benutzt. Es wurde folgendes beobachtet:

α) an natürlichen Kristallen:

1. Aus der Smaragdmine von »El Chivor« (Columbia): Kristall und Cabochon zeigen im durchfallenden und auffallenden Licht grüne, im reflektierten Licht violette Fluoreszenzfarbe.

2. Aus der Smaragdmine von Muzo (Columbia): In einer Stufe zeigten die Kristalle eine hellgrüne Farbe, während das umgebende Gestein schwarz erschien. Ein Einzelkristall zeigte im auffallenden und durchfallenden Licht grüne Farbe, im reflektierten Licht violette Farbe, desgleichen ein Cabochon.

3. Aus der Mine »New Chivor« (Nord-Transvaal S.A.): Ein Kristall und ein facettierter Kristall geben die gleiche grüne Farbe im durchfallenden und im auffallenden Licht, während sie im reflektierten Licht wieder violett erscheinen.

4. Aus der russ. Regierungsmine Jekaterinenburg (Ural): zeigten Kristalle und Cabochon im durchfallenden und auffallenden Licht eine grüne Farbe, im reflektierten Licht eine violette Farbe.

5. Der geschliffene und facettierte Stein zeigte ebenfalls im durchfallenden Licht grüne, im reflektierten Licht violette Fluoreszenz.

Im Röntgenlicht konnte keine Fluoreszenz nachgewiesen werden.

β) an synthetischen Kristallen:

An den Enden der Kristalle tritt eine rotbraune Fluoreszenzfarbe sowohl im durchfallenden wie im auffallenden und reflektierten Licht auf. In den mittleren Partien, wo die kleineren Kriställchen angewachsen sind (vgl. S. 440), war die Farbe im durchfallenden Lichte grünlichbraun, im auffallenden Licht dagegen rotbraun. Mehrere kleine synthetische Kristalle zeigten eine auffallend rotbraune Fluoreszenzfarbe, sowohl im auffallenden wie im durchfallenden und reflektierten Licht.

Durch die rotbraune Fluoreszenz im ultravioletten Licht lassen sich die synthetischen Steine leicht von den natürlichen Smaragden unterscheiden. Dies steht in engem Zusammenhang mit dem Absorptionsverhalten der Kristalle im Hinblick auf das Ansprechen der Resonanzelektronen. Im Röntgenlicht (gefilterte Cu-K-Strahlung) konnte keine merkliche Fluoreszenz beobachtet werden. Beobachtungen über Lumineszenz mit Kathoden- und Radiumstrahlen sind im Gange.

VII. Verhalten der Smaragdkristalle gegenüber chemischem Angriff.

Der Smaragd wird chemisch von Säuren nicht angegriffen, höchstens Flußsäure wirkt etwas ein. Dagegen erhält man einen deutlichen Angriff durch alkalische Ätzmittel bei höherer Temperatur. Man findet daher häufig die natürlichen Kristalle angeätzt; besonders auf (1010) und (0001) treten schön ausgebildete Ätzfiguren auf, ebenso auf den wichtigsten Bipyramidenflächen. Möglicherweise sind auch die häufig beobachteten

Oberflächenzeichnungen und Vizinalflächen auf natürliche Ätzung zurückzuführen. Z. B. erscheinen bei Kristallen von Muzo solche Ätzflächen als pyramidenartige Erhabenheiten (Ätzhügel) mit deutlich treppenförmigem Bau, oft mit trapezförmiger oder länglicher, an den Ecken abgerundeter Begrenzung¹⁾²⁾.

Zum weiteren Vergleich wurden an den natürlichen und synthetischen Smaragden Ätzversuche mit geschmolzener Kalilauge vorgenommen im Anschluß an eine frühere Arbeit von A. P. Honness³⁾. Natürliche und synthetische Kristalle ergaben völlig gleichbeschaffene Ätzfiguren, die in ihrer Verteilung und Form mit den bereits veröffentlichten übereinstimmen.

Bemerkenswert ist der Unterschied in der Lösungsgeschwindigkeit bei den natürlichen und synthetischen Kristallen. Während erstere bereits nach 5 Sekunden Andeutungen von Ätzfiguren zeigten und nach 20—40 Sekunden vollständig ausgeätzt waren, zeigten die synthetischen Smaragde unter gleichen Bedingungen erst nach 20 Sekunden Ätzfiguren und volle Ätzung erst nach etwa 50—80 Sekunden; sie haben danach eine wesentlich höhere Widerstandsfähigkeit gegen den Angriff des Ätzmittels, wahrscheinlich wegen des Fehlens von Verunreinigungen (wie *Ca*, *Mg* und Alkali), die als Flußmittel wirken.

Zusammenfassung.

Die chemischen, kristallographischen, optischen und röntgenographischen Untersuchungen haben ergeben, daß der synthetische Smaragd der I. G. Farbenindustrie-Bitterfeld hinsichtlich Struktur, chemischer Zusammensetzung, Kristallform, physikalischem und chemischem Verhalten prinzipiell mit natürlichem Smaragd übereinstimmt und seiner Beschaffenheit nach diesem vollkommen gleichwertig ist.

1) Himmel, H., u. Schmidt-Zittel, H., l. c.; vgl. ferner: H. Kohlmann, E. Kaiser, E. Ernst, F. Bernauer, H. Steinmetz u. a.

2) Interessant ist das Auftreten sog. »Ätzkanäle« parallel zur *c*-Achse beim Smaragd von Muzo, die von Pettersson*), Kaiser**), Kohlmann***), u. a. beschrieben wurden. Nach F. Bernauer haben die Röhrchen einen Durchmesser von 10 bis 70 μ ; es ist wahrscheinlich, daß sie bereits bei der Entstehung des Smaragds in Form langnadliger Fremdkristalle oder langausgezogener Gas- und Flüssigkeitsblasen oder negativer Kristalle gebildet und durch das Lösungsmittel später frei gelegt wurden. (Vgl. F. Bernauer, l. c.; vgl. V. Goldschmidt, Anm. 1 S. 441.) 3) Honness, A. P., Amer. J. Sci. 43 (1917) 223.

*) Pettersson, Z. Kristallogr. 19 (1891) 99.

**) Kaiser, E., Zbl. Mineral., Geol., Paläont. 1912, 385.

***) Kohlmann, H., Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. B. B. 25, 1908.

Die exakte kristallographische Untersuchung ergibt aber gewisse Unterscheidungsmerkmale der synthetischen gegenüber den natürlichen Smaragden, die auch praktisch wichtig sind und daher nochmals kurz zusammengefaßt werden sollen:

1. Synthetische Kristalle haben einen höheren chemischen Reinheitsgrad als natürliche, auch ist das theoretische Verhältnis von $BeO : Al_2O_3$ genauer innegehalten. Eventuell kann der Eisengehalt der synthetischen Steine als Unterscheidungsmerkmal dienen.

2. Synthetische und natürliche Steine sind durch ihre Kristalltracht, insbesondere durch den Schichtenbau, die Schichtengröße und die Verteilung und Form der Einschlüsse unterschiedlich.

3. Die synthetischen Kristalle haben in Richtung der a -Achse eine kleinere Gitterkonstante als natürliche, das Achsenverhältnis kommt dem isometrischen Wert am nächsten. Ebenso weisen sie von allen hier untersuchten Smaragdkristallen das absolut kleinste Volumen der Elementarzelle auf.

4. Die Röntgendiagramme von synthetischen Smaragd weisen im Gegensatz zu denen der natürlichen Steine einen starken Asterismus auf, was sowohl auf Verschiedenheiten im Aufbau der Mosaikstruktur wie auch der elastischen Gitterspannungen zurückgeführt werden kann. Demgemäß sind auch die optischen Anomalien bei synthetischen Steinen größer als bei natürlichen.

5. Das spezifische Gewicht des synthetischen Smaragds ist deutlich niedriger als das der natürlichen Vorkommen.

6. Die Spaltbarkeit nach der Basis erscheint infolge der viel feineren Schichtung bei synthetischen Kristallen weniger ausgeprägt als bei natürlichen. Die Härte der synthetischen Steine liegt zwischen 7,5 und 7,78—8 und scheint etwas höher zu sein als bei den meisten natürlichen Vorkommen.

7. Die Brechungsindizes des synthetischen Smaragds sind niedriger als diejenigen der untersuchten natürlichen Steine. Die Doppelbrechung ist relativ niedrig, aber von derselben Größenordnung wie bei natürlichen Vorkommen.

8. Die Farbe der synthetischen Steine ist merklich tiefer als bei natürlichen. In beiden Fällen ist ein Durchlässigkeitsmaximum für natürliches Licht bei $500\text{ m}\mu$ vorhanden, daneben wahrscheinlich noch ein Absorptionsmaximum, das möglicherweise bei den synthetischen Kristallen nach längeren Wellenlängen verschoben ist als bei natürlichen.

9. Der Dichroismus ist bei synthetischen Steinen deutlich stärker als bei natürlichen, und zwar wechselt die Farbe zwischen hellblaugrün bei

Schwingungen parallel ω und dunkelgrün bei Schwingungen parallel ε . Die Färbung ist infolge des beschriebenen Schichtenbaues und der Einschlüsse niemals völlig gleichmäßig.

10. Die synthetischen Steine zeigen in gefiltertem ultravioletten Licht eine auffällige rotbraune Fluoreszenz, durch die sie leicht von den natürlichen Steinen unterschieden werden können.

11. Synthetische Smaragde zeigen wegen ihrer größeren Reinheit bei Ätzung mit geschmolzener Kalilauge eine geringere Lösungsgeschwindigkeit und deutlich höhere Widerstandsfähigkeit gegenüber dem Angriff des Ätzmittels als natürliche Kristalle.

Schluß.

Die Herstellung der hervorragend schönen synthetischen Smaragdkristalle im Laboratorium der I. G. Farbenindustrie AG., Bitterfeld, ist als ein ganz bedeutender Fortschritt auf dem Gebiete der Kristallsynthese zu werten, in Anbetracht der vielen vergeblichen Bemühungen, die seit der Mitte des vorigen Jahrhunderts von seiten namhafter Forscher unternommen worden sind und die höchstens zu Teilerfolgen geführt haben, wie z. B. die Versuche von Ebelman, Hautefeuille und Perrey, Traube und Mieth. Die Lösung dieses langjährigen Problems besitzt auch eine große wissenschaftliche Bedeutung, da der Smaragd seiner natürlichen Entstehungsweise nach zu den hydrothermalen Mineralbildungen gehört, deren physikalische und chemische Untersuchung bisher meistens an der Unmöglichkeit gescheitert ist, die Komponenten auf synthetischem Wege rein darzustellen.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Direktor Dr. Jaeger und Herrn Dr. H. Espig für die Anregung zu der vorliegenden Untersuchung und die stete Förderung der Arbeit durch Bereitstellung von Versuchsmaterial verbindlichst zu danken. Ebenso bin ich der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft durch leihweise Überlassung von Apparaten zu Dank verpflichtet.

Ferner danke ich auch an dieser Stelle meinen früheren Mitarbeitern, Herrn Dr. F. Kästner, Herrn Dr. M. Mehmel und Herrn Dr. W. Hofmann, für die Unterstützung bei den kristallographischen und röntgenographischen Untersuchungen.

Nachtrag 1. Die hier beschriebenen Untersuchungen wurden in der Zeit vom November 1930 bis Juli 1931 ausgeführt, jedoch aus bestimmten Gründen bisher nicht veröffentlicht. (Vgl. dazu den vorangehenden Artikel von E. Jaeger und H. Espig im gleichen Heft dieser Zeitschrift!). Inzwischen sind über den gleichen Gegenstand mehrere Arbeiten erschienen, die das Ergebnis der vorliegenden Unter-

suchungen im wesentlichen bestätigen¹⁾. Einige abweichende Ergebnisse sind m. E. dadurch bedingt, daß die betr. Autoren synthetisches Material untersucht haben, das in seiner Zusammensetzung und Ausbildung etwas verschieden von den von mir untersuchten synthetischen Kristallen der I. G. Farbenindustrie war.

Anderson hat in der unten angeführten Arbeit u. a. festgestellt, daß im synthetischen Smaragd im roten Teil des Spektrums bei den Wellenlängen 682,8; 679,5; 674,0; 662,0; 646,0 und 629,5 $m\mu$ Absorptionslinien auftreten, die dem Chrom zuzuschreiben sind. Diese Absorptionslinien sollen auch bei natürlichen Smaragden vorhanden sein, jedoch beim synthetischen Smaragd stärker auftreten. Daneben zeigt der synthetische Smaragd noch zwei neue Absorptionslinien bei 606,0 und 594,5 $m\mu$, die an besonders tieffarbigen natürlichen Steinen äußerst schwach, an den synthetischen Steinen besonders stark auftreten, was von Anderson als ein entscheidendes Merkmal der synthetischen gegenüber den natürlichen Steinen angegeben wird. Es ist wahrscheinlich, daß das von mir früher festgestellte Absorptionsmaximum zwischen 600—650 $m\mu$ durch die angegebenen Absorptionslinien bedingt wird, da die von mir benutzte Meßeinrichtung natürlich nicht die Feststellung einzelner Linien ermöglichte.

Anderson findet für den von ihm untersuchten synthetischen Smaragd eine außerordentlich niedrige Doppelbrechung ($n_e - n_o = -0,0013$), was er als ein besonderes Merkmal zur sicheren Unterscheidung von Natursmaragd ansieht. An dem von mir untersuchten Material — sowohl aus dem Jahre 1931 wie 1935 — wurde ein so niedriger Wert nie beobachtet. Die von mir gefundene Doppelbrechung schwankt zwischen den Werten: $-0,0070$ bis $-0,0037$. (Der Fehler kann höchstens 5 Dezimalen der vierten Stelle betragen.)

In dem Artikel von Eppler l. c. werden als Brechungsindizes für synthetischen Smaragd der I. G. Farbenindustrie $n_o = 1,5644$; $n_e = 1,5606$ und als Doppelbrechung $n_e - n_o = -0,0038$ angegeben. Diese Werte stehen mit meinen Messungen in guter Übereinstimmung.

Nachtrag 2. Von seiten der Direktion der I. G. Farbenindustrie wurde mir im Frühjahr 1935 neues synthetisches Material zur Verfügung gestellt zwecks Untersuchung und Vergleich mit dem früher untersuchten Material und natürlichen Steinen. Das Ergebnis dieser ergänzenden Versuche sei hier angegeben:

Das neue Material bestand aus kleineren Kriställchen, einem facettenartig geschliffenen Stein, sowie aus einer größeren, parallel zur Basis geschnittenen und polierten Platte (etwa 10 mm lang und breit und 2,3 mm dick). Die Tracht und der Aufbau der kleinen Kriställchen sind die gleichen, wie sie bereits beim älteren Material beschrieben wurden.

Der geschliffene und facettierte Stein weist zahlreiche Flüssigkeitseinschlüsse und Blasen auf, die perlschnurartig angeordnet sind und größtenteils angenähert parallel zur langen Kante verlaufen. Diese Einschlüsse haben längliche Form; sie liegen mit ihrer Achse teils parallel, teils senkrecht zum Rand der Facette.

Besonders interessante Verhältnisse hinsichtlich der Verteilung und Art der Einschlüsse im synthetischen Smaragd ergab die mikroskopische Prüfung der geschliffenen Platte (Fig. 9a, b, c). Diese weist am Rande eine deutliche isomorphe

1) Vgl. Deutsche Goldschmiedezeitung, 38, H. 6, 1935. Eppler, Der synthetische Smaragd, ebenda, H. 15, 1935, S. 144. Anderson, B. W., Igmerald: The German Synthetic Emerald. »The Gemmologist«, 4, Nr. 46, Mai 1935.



Fig. 9a. Zonenbau in einer Platte $\{0004\}$ von synthetischem Smaragd zwischen + Nicols. ($v = 95 \times$)



Fig. 9b. Feinschichtung und Einschlüsse in einer Platte (0004) von synthetischem Smaragd. ($v = 95 \times$)

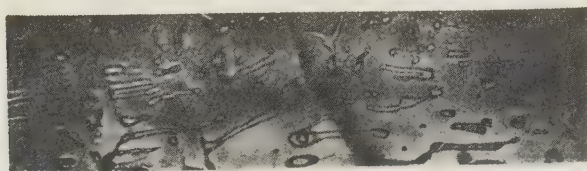


Fig. 9c. Flüssigkeits- und Gaseinschlüsse in einer Platte (0004) von synthetischem Smaragd. ($v = 300 \times$)

Schichtung (Zonenbau) parallel zur Begrenzung (gebildet aus Flächen von $\{10\bar{1}0\}$ und $\{11\bar{2}0\}$ auf; die feinsten Lamellen haben eine Dicke von etwa $5\text{--}6\ \mu$. Im übrigen war die Platte aus mehreren Kristallen zusammengewachsen, da einspringende Winkel auftreten (Fig. 9a). Die Flüssigkeitseinschlüsse haben teils unregelmäßige, schlauchartige oder winklige Form und zeigen in der Regel eine Libelle, andererseits erscheinen sie auch in Form negativer Kristalle mit hexagonal-säuliger Begrenzung (Fig. 9c).

Die Größe der Einschlüsse ist sehr schwankend; die kleinste meßbare Blase ergab etwa $0,5\ \mu$, größere bis zu etwa $150\ \mu$. Die Einschlüsse liegen größtenteils reihenweise angeordnet und sind manchmal an inneren Strukturflächen scharf abgesetzt. Die Messungen mit einem Fedorow-Mikroskop¹⁾ ergaben, daß die Flächen, in denen die Einschlüsse gehäuft liegen, teils parallel $\{10\bar{1}0\}$, hauptsächlich aber angenähert nach den Ebenen von $\{10\bar{1}1\}$, seltener nach steileren hexagonalen Bipyramiden $\{h0hl\}$ verlaufen. Infolge dieser Lagerung der Einschlüsse parallel zu Bipyramidenflächen erscheint die Platte in zahlreiche hexagonale bzw. rautenförmige Zellen unterteilt, die durchsichtig erscheinen und an deren Grenzen Einschlüsse und Luftblasen liegen.

Neben den Flüssigkeitseinschlüssen weist die Platte zahlreiche Systeme von Rissen und Sprüngen bis zu feinsten Spalten und Verästelungen (vor allem in den Randzonen) auf, die hauptsächlich in Ebenen zum hexagonalen Prisma, aber auch nach Schrägflächen (hexagonalen Bipyramiden) verlaufen.

Die Ergebnisse der optischen Untersuchung des neuen Materials im Vergleich zum älteren synthetischen Material und zu einigen natürlichen Smaragdorkommen sind in der Tabelle VIII wiedergegeben. Die Messungen wurden im Na-Licht teils nach der Pulvermethode, teils mit Hilfe des Totalreflektometers von Pulfrich vorgenommen.

Tabelle VIII. Optische Daten von synthetischem und natürlichem Smaragd (Na-Licht).

Vorkommen	n_o	n_z	$n_z - n_o$	Methode	Bemerkung
Synth. Smar. (1934)	1,5683 $\pm 0,0004$	1,5615 $\pm 0,0004$	$-0,007$	Pulvermethode	klein. Krist.
desgl.	1,5641	1,5604	$-0,0037$	Refraktometer	größ. Platte // c
Synth. Smar. (1935)	1,5690 $\pm 0,0002$	1,5620 $\pm 0,0002$	$-0,007$	Pulvermethode	klein. Krist.
desgl.	1,5632	1,5595	$-0,0037$	Refraktometer	große geschl. Pl. \perp c
Smaragd Jekaterinenb.	1,5854	1,5789	$-0,0065$	Refraktometer	geschl. Pl. // c
Smaragd New Chivor	1,5954	1,5880	$-0,0064$	»	geschl. Krist. \perp c
Smaragd El Chivor	1,5769	1,5711	$-0,0058$	»	Platte // c
Smaragd Muzo	1,5778	1,5729	$-0,0049$	»	recht heller Einzel- kristall // c (hexag. Säule)

1) Das Instrument wurde dem Verfasser von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft leihweise zur Verfügung gestellt, wofür auch an dieser Stelle verbindlichst gedankt sei.

Die Zahlen der Tabelle bestätigen die bereits festgestellte Tatsache, daß die Brechungsindizes von synthetischem Smaragd niedriger sind als diejenigen von natürlichem Smaragd. Sie schwanken aber beträchtlich bei den verschiedenen Präparaten und scheinen bei den kleinen Kriställchen höher zu sein als bei den größeren Platten. Im letzteren Falle ist auch die Doppelbrechung relativ niedriger. Es muß aber vorläufig dahingestellt bleiben, ob hier ein gesetzmäßiger Zusammenhang besteht, da dies erst an Hand eines größeren Untersuchungsmaterials bewiesen werden könnte. Die Vergleichswerte für natürlichen Smaragd stimmen mit den Ergebnissen der älteren Messungen des Verfassers aus dem Jahre 1931 (Tab. VI S. 459) befriedigend überein.

Das spezifische Gewicht der synthetischen Kristalle ist — ähnlich wie bei dem älteren Material — infolge der vielen Inhomogenitäten, besonders der Luft-einschlüsse, recht schwankend und wurde daher nur bei den kleinen Kriställchen bestimmt. Das neue Material ergab $s_{20}^4 = 2,655 \pm 0,002$ (Mittelwert), also ziemlich genau den gleichen Wert wie das ältere Material¹⁾.

Der Dichroismus ist ganz ähnlich wie bereits bei dem älteren Material beschrieben, die Farbe liegt zwischen gelblichgrün (Schwingungen parallel ω) und blaugrün (Schwingungen parallel ε), weist aber wegen der vielfachen Störungen Ungleichmäßigkeiten auf.

Im gefilterten ultravioletten Licht zeigen auch die neuen synthetischen Steine die bereits beschriebene auffällige rotbraune Fluoreszenz, die als wesentliches Unterscheidungsmerkmal gegenüber den natürlichen Steinen benutzt werden kann²⁾.

Leipzig, den 23. Oktober 1935.

E. Schiebold.

1) Dies zeigte sich deutlich bei Verwendung der Schwebemethode: während ein relativ klarer geschliffener Kristall zu Boden sank, schwebten Bruchstücke gerade und die kleinsten Kriställchen schwammen oben.

2) Herrn Privatdozent Herrn Dr. E. Kordes, Leipzig, Assistent am Min. Inst. der Univ. Leipzig sei auch an dieser Stelle für die Hilfeleistung bei den optischen und spezifischen Gewichtsbestimmungen herzlich gedankt.

Eingegangen den 1. November 1935.

Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

Gitterkonstante und Allotropie von Beryllium.

Von M. C. Neuburger in Wien.

Von E. A. Owen, L. L. Pickup und I. O. Roberts¹⁾ wurde kürzlich eine Präzisionsmessung der Gitterdimensionen von Beryllium veröffentlicht, deren Kantenlängenwerte $a = 2,2842 \pm 0,0005 \text{ \AA}$, $c = 3,5781 \pm 0,0005 \text{ \AA}$ und das Achsenverhältnis von $c/a = 1,5685$ bei 18° C von den von uns durch Präzisionsbestimmungen gefundenen Werten²⁾ $a = 2,2680 \pm 0,0002 \text{ \AA}$, $c = 3,5942 \pm 0,0004 \text{ \AA}$ und dem Achsenverhältnis $c/a = 1,5847$ bei 20° C abweichen. Durch briefliche Mitteilungen war uns diese Sachlage bereits vor der Veröffentlichung bekannt. Diese Abweichung der angeführten Zahlenwerte dürfte in der verschiedenen Reinheit des verwendeten Berylliums und vor allem in der Allotropie dieses sehr bemerkenswerten Elementes begründet sein. Owen verwendete ein Beryllium mit 99,75% *Be*, 0,05% *C*, 0,04% *Fe*, 0,005% *N*₂ und Spuren von *Al* und *Si*, *O*₂ konnte nicht nachgewiesen werden. Wir benützten ein Präparat von spektroskopischer Reinheit mit Spuren von *Fe*, *Ba* und *C*. Es ist sehr bemerkenswert, daß unabhängig voneinander auch von den früheren Beobachtern, von G. Meier³⁾ und von L. W. McKeehan⁴⁾ stets ein Achsenverhältnis von $c/a = 1,583$ bzw. 1,58 gefunden und erst in neuere Zeit auch von F. M. Jaeger und J. E. Zanstra⁵⁾ wieder $c/a = 1,5877$ bestimmt worden ist. Das von Owen angegebene Achsenverhältnis $c/a = 1,5685$ wurde von keinem anderen Beobachter bisher festgestellt.

Die mögliche Existenz einer allotropen Modifikation des Berylliums ist bereits von E. J. Lewis⁶⁾ vermutet und vor kurzer Zeit von F. M. Jaeger und E. Rosenbohm⁷⁾, sowie von F. M. Jaeger und J. E. Zanstra⁵⁾ sowohl durch sehr sorgfältige Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme, als auch durch die röntgenographische Strukturanalyse mittels Pulver und Drehdiagrammen bewiesen worden. Danach existiert eine zweite Modifikation, das β -Beryllium, welches ebenfalls ein hexagonales Kristallgitter, jedoch mit 60 Atomen im Elementarkörper und der Kantenlänge $a = 7,1 \text{ \AA}$, $c = 10,8 \text{ \AA}$ und dem Achsenverhältnis $c/a = 1,52$ besitzen soll. F. M. Jaeger und E. Rosenbohm⁸⁾ haben nachgewiesen,

1) Owen, E. A., Pickup, L. L., und Roberts, I. O., Z. Kristallogr. **91** (1935) 70—76. 2) Neuburger, M. C., Z. physik. Chem. (B) **17** (1932) 285—292; Z. Kristallogr. **85** (1933) 325—328.

3) Meier, G., Dissertation, Göttingen 1921.

4) McKeehan, L. W., Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A. **8** (1932) 270—274.

5) Jaeger, F. M., und Zanstra, J. E., Proc. Acad. Amsterdam **36** (1933) 636—644. 6) Lewis, E. J., Physic. Rev. **34** (1929) 1577.

7) Jaeger, F. M., und Rosenbohm, E., Proc. Acad. Amsterdam **35** (1932) 1055—1064; **37** (1934) 67—76.

8) Jaeger, F. M., und Rosenbohm, E., Rec. Trav. chim. Pays-Bas **53** (1934) 451—463.

daß die bei 500° bis 600° C eintretende Umwandlung sich beim Abkühlen nur sehr stark verzögert wieder zurückbildet, so daß sowohl an der spezifischen Wärme wie auch an den Röntgeninterferenzen noch nach langen Zeiträumen des Lagerns bei gewöhnlicher Temperatur festgestellt werden konnte, daß die Berylliumproben komplexe Systeme aus beiden Kristallarten waren.

Da nun E. A. Owen, L. L. Pickup und I. O. Roberts¹⁾ angeben, daß ihre Proben vor den Aufnahmen alle angelassen worden sind, lassen sich die abweichenden Kantenlängenwerte und das stark abweichende Achsenverhältnis vielleicht durch die vorausgegangene Wärmebehandlung erklären.

Zum Schlusse sei noch bemerkt, daß die direkt experimentell bestimmte Dichte von Beryllium nach Hopkins und Meyer²⁾, sowie Richards, Hall und Mair³⁾ $\rho = 1,85$ beträgt. Aus unseren Angaben berechnet sich die Dichte zu $\rho_x = 1,857$, während aus den Angaben von Owen $\rho_x = 1,844$, nach McKeehan $\rho_x = 1,825$ und nach Meier $\rho_x = 1,816$ folgt. Zur Berechnung wurden das Atomgewicht $A_G = 9,02$ und die Loschmidtsche Zahl $L = 6,061 \cdot 10^{22}$ ($\log 23,78297$) verwendet.

Unter Berücksichtigung aller hier nur in Kürze angeführten Umstände dürften die derzeit besten Kantenlängenwerte für α -Beryllium

$$\begin{aligned} a &= 2,2680 \pm 0,0003 \text{ \AA} \\ c &= 3,5942 \pm 0,0004 \text{ \AA} \\ c/a &= 1,5847 \end{aligned}$$

bei der Temperatur von 20° C sein.

1) Owen, E. A., Pickup, L. L., und Roberts, I. O., Z. Kristallogr. **91** (1935) 70—76.

2) Hopkins und Meyer, Trans. Amer. electrochem. Soc. **45** (1924) 480.

3) Richards, Th. W., Hall und Mair, J. Amer. chem. Soc. **50** (1929) 3304.

Wien, am 6. Sept. 1935.

Eingegangen den 12. Sept. 1935.

Nachtrag

zu der Arbeit: Die Struktur des grünen basischen Kobaltbromids von W. Feitknecht und W. Lotmar (Z. Kristallogr. **91** (1935) 136).

In der genannten Arbeit fehlt der Hinweis, daß das statistisch eingelagerte Zwischenmaterial vermutlich einen Einfluß auf die Intensitäten der (00l)-Reflexe hat, da es aus räumlichen Gründen in der Nähe der Mittelebene zwischen zwei Hydroxydschichten liegen muß. Es werden dann gerade Ordnungen der Basis verstärkt, ungerade geschwächt, wodurch die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den theoretisch zu erwartenden Intensitäten der Basisreflexe verbessert wird.

Bei dieser Gelegenheit sei noch berichtet, daß auf S. 140, Zeile 9 der Parameterwert $u = 0,367$ durch den Wert $0,371$ zu ersetzen ist.

Eingegangen den 9. September 1935.

Etch Planes of Tin.

By **L. W. McKeehan** and **Harold J. Hoge**,

Sloane Physics Laboratory, Yale University New Haven, Connecticut, USA.

In a recent study of magnetic anisotropy in tetragonal tin¹⁾ we found that suitable etching developed such sharply defined etch planes that an optical goniometer could be used for finding the crystallographic axes of large crystals to well within one degree of arc. This was accurate enough for our purposes and allowed us to dispense with time-consuming X-ray analyses.

The crystals were grown by progressive melting and freezing as rectangular bars, approximately $0.25\text{ cm} \times 0.25\text{ cm} \times 15\text{ cm}$. We mounted the bars horizontally on the crystal table bearing of an ordinary Fuess goniometer in a special holder consisting of two equal spur-gears 5 cm in diameter and 40 cm apart. These were supported in large bearings surrounding their rims and could be rotated together by a single long pinion. This artifice prevented any twisting of the crystal, which was loosely held in felt-lined holes at the centers of the spur gears. The spur-gears and bearings slid on a radial arm so that regions anywhere along a bar could be examined without changing its position in the holder. A rough scale on one spur-gear and a micrometer head mounted on the pinion permitted rotations about the bar axis to be read to 0.1° . Rotations about the vertical axis could be read more accurately than necessary on the horizontal circle of the goniometer.

The collimator was always adjusted for parallel illumination of the specimen but it was found to be more convenient to insert the object lens which converts the telescope into a low-power compound microscope so that the region giving reflections could be inspected point by point. This was of especial advantage when signals were observed at so small an angle from the bar axis that it was necessary to look through one of the spur-gears (perforated to make this possible), since such signals are relatively faint and come only from high points on the etched surface. With this modification only signals at the center of the microscope field are to be recorded.

The crystals were always etched with hydrochloric acid but the best strength of the etching solution had to be found by trial in each case. For pure tin we used concentrated acid with a little potassium chlorate added. Etching was stopped as soon as specular reflection from the original surfaces became weak enough. For alloys with as much as 0.6 percent antimony the acid had to be dilute and etching was done in short stages, the surface being rinsed and lightly wiped with a soft cloth between immersions. Alloys with cadmium and gallium additions up to 1 percent were intermediate in resistance to attack between these extremes.

Table I shows for a particular crystal what planes were developed by etching and how accurately they were located. The planes are designated with respect to the body-centered tetragonal cell which is described as

1) Hoge, Harold J., *Physic. Rev.* [2] 48 (1935) 615. Dissertation, Yale, 1935. The latter contains a complete account of the goniometric method and measurements here discussed.

follows¹): Space-group, $D_{4h}^{19} - I4/amd$; $Z = 4$: $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{8}$; $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{8}$; $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{8}$; $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{8}$:
 $a = 5.819_{\pm 3}$; $c = 3.175_{\pm 9}$; $c/a = 0.5456_4$.

Table I.

Number of planes			Angle between plane normal and tetragonal axis ²)	
Form	Possible	Observed	Calculated	Observed (mean)
{101}	8	8	28° 37'	28° 37.5'
{301}	8	7	58° 35'	58° 15'
{100}	4	4	90° 00'	90° 30'
{110}	4	3	90° 00'	91°
{112}	8	6	21° 06'	21°

Planes of the first two forms listed in the table were always strongly developed and easy to locate unless their normals lay too close to the bar axis. The others were much less developed and some faint signals may be due to multiple reflections. Thus a pit with sides {101} and {10 $\bar{1}$ } will give a diffuse reflection corresponding to {100}. The basal plane {001} was not observed on any of the crystals we have examined.

Bridgman³) has reported reflections from free surfaces of tin solidified in vacuum but not etched. With the axes here used the planes he reports are probably of forms {101} and {100}. He did not see any basal planes. Since the present work was completed Chalmers⁴) has reported that ferric chloride solutions etch tin crystals on planes of forms: {001}, {100}, {010}; {101}, {011}, {110}; {301}, {031}; {111}. The order and punctuation of this list is his and does not emphasize the crystallographic difference between, say, {001} and {100} in a tetragonal crystal. Neither does it emphasize the relative predominance of the forms {101} and {301}, though this may be inferred from other statements in his paper. It may be noted in passing that Chalmers' diagrams of atom-positions in tin are incorrect. He represents the unit cell as face-centered. If it were, a smaller body centered cell could be used with two-fold axes at 45° to those of the face-centered unit and the new description would be: Space-group $D_{4h}^{17} - I4/mmm$; $Z = 2$: 000; $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$: $a = 4.114_{\pm 3}$; $c = 3.175_{\pm 9}$; $c/a = 0.7716_6$. Chalmers' method, involving as it does the measurement of the coordinates of spots projected on a screen from surfaces distributed over the surface of a cylinder, although very rapid, is not capable of the full precision with which the normals to etched surfaces in tin can be fixed by the more direct goniometry here employed.

1) Neuburger, M. C., Z. Kristallogr. **86** (1933) 395—422.

2) The position of the tetragonal axis was chosen to minimize the difference between the last two columns of the table. This was done with ease and rapidity by plotting the directions of plane normals first on a 15 cm sphere of wood and, after preliminary location of the tetragonal axis on this sphere, on a stereographic projection with 14 cm (5½ inch) base circle.

3) Bridgman, P. W., Proc. Amer. Acad. **60** (1925) 305—383.

4) Chalmers, B., Proc. Phys. Soc. **47** (1935) 733—746.

A goniometer attachment of the same general form as that here discussed has been used by one of us for much less precise studies on crystals of iron in the form of wire¹), but has not previously been described. We are indebted to Dr. D. D. Foster of the Bell Telephone Laboratories for several details of the earlier design, here incorporated.

1) McKeehan, L. W., Trans. Amer. Inst. Min. and Met. Eng. 78 (1928) 453—460.

Received 3 October 1935.

An X-Ray Investigation of some Non-planar Co-ordination Compounds of Bivalent Nickel.

By E. G. Cox and K. C. Webster in Birmingham.

In normal quadricovalent nickel compounds the four valencies of the metal atom lie in one plane; Mann and Pope¹) however, have prepared certain nickel derivatives containing "quadri-dentate" groups which, if monomeric, must be non-planar. These derivatives are of the type $[NiN((CH_2)_nNH_2)_3]X_2$ ($n = 2$ or 3), all four nitrogen atoms of the quadri-dentate group being attached to the nickel atom. It is clear that on account of the relatively large size of the nickel atom and the small length of the arms of the ammine group, the four nitrogen atoms cannot all lie in one plane with the nickel atom but must be arranged either tetrahedrally (Fig. 1a) or in some less symmetrical manner as in Fig. 1b. We record below some X-ray data for three complex nickel salts of this type. The measurements have been made by means of single crystal rotation and oscillation photographs using copper $K\alpha$ radiation.

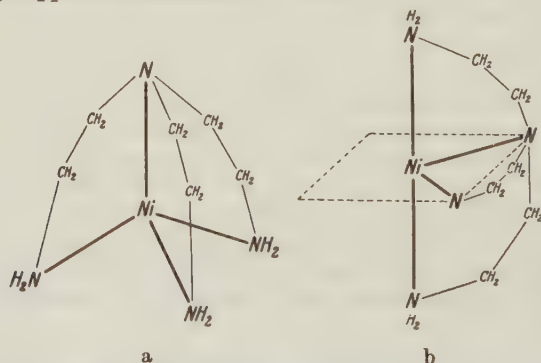


Fig. 1. Possible configurations for $[NiN(CH_2CH_2NH_2)_3]^{2+}$.

$\beta\beta'\beta''$ -triaminotriethylamino-nickelous-thiocyanate.



The crystals examined agreed with the description given by J. W. Notman (Mann and Pope, loc. cit.) except that they were found to belong

1) Mann, F. G., and Pope, W. J., J. chem. Soc. London 1926, 482, 489.

to the bisphenoidal class of the orthorhombic system and not the bipyramidal class as stated by him. The dimensions of the unit cell are $a = 10.79 \text{ \AA.}$, $b = 14.66 \text{ \AA.}$, $c = 8.59 \text{ \AA.}$ $a:b:c = 0.736:1:0.586$. (Notman found goniometrically $a:b:c = 0.736:1:2 \cdot 0.583$). There are four molecules in the unit cell (calculated density 1.56 g/cc. ; observed 1.55). The abnormal spacings are $\{100\}$, $\{010\}$ and $\{001\}$ halved, so that the space-group is $P2_12_12_1$ and the complex ions are asymmetric.

Dr. L. C. Jackson of Bristol has very kindly made magnetic measurements upon this substance and finds it to be paramagnetic ($p = 14.0$ Weiss magnetons).

$\beta\beta'\beta''$ -triaminotriethylamino-nickelous-sulphate-heptahydrate.



This substance forms large deep blue efflorescent monoclinic crystals, exhibiting the forms $a\{100\}$, $c\{001\}$, $r\{201\}$ and $q\{011\}$. They are tabular on c and somewhat elongated parallel to the b -axis. The cell dimensions are $a = 18.41 \text{ \AA.}$, $b = 10.03 \text{ \AA.}$, $c = 10.28 \text{ \AA.}$; $\beta = 91^\circ 40'$. There are four molecules in the unit cell (calculated density 1.50 g/cc. ; observed 1.51). The abnormal spacings are $\{010\}$ halved and $\{h0l\}$ halved when h is odd; the space-group is therefore $P2_1/a$ and the complex ions are asymmetric.

$\gamma\gamma'\gamma''$ -triaminotripropylamino-nickelous-thiocyanate.



This substance forms thin six-sided blue monoclinic plates, tabular on $\{010\}$. The cell dimensions are $a = 14.78 \text{ \AA.}$, $b = 14.57 \text{ \AA.}$, $c = 7.54 \text{ \AA.}$; $\beta = 93^\circ 14'$. There are four molecules in the unit cell (calculated density 1.49 g/cc. ; observed 1.49). The space-group is $P2_1/a$, and the complex ions are asymmetric.

Discussion.

There appears to be no close relation between the structures of these three substances and it is impossible at present to determine atomic positions from the X-ray data. In all three cases the molecules are asymmetric; this suggests that the configuration is not of the symmetrical type shown in figure 1a, since some approximation to three-fold axial symmetry might be expected in this case. (Jaeger and Beintema¹) have shown that the ion $HN(CH_2CH_2NH_2)_3^{4+}$ has C_3 symmetry.) The X-ray data do not exclude the possibility of the substances concerned being non-ionised hexavalent compounds in which the two vacant points of the octahedron in figure 1b are occupied by CNS groups (or in the case of the sulphate by water molecules). The fact that two water molecules of the hydrated sulphate are less readily removed than the other five supports the octahedral configuration; on the other hand it is noteworthy that the magnetic moment of the triethylamino thiocyanate is closer to those for $[Ni4NH_3]SO_4$ and $[Ni(C_2N_2H_8)_2](SCN)_2H_2O$. (13 Weiss magnetons) than to those for $[NiA_6]X_2$ compounds (16 Weiss magnetons). Unfortunately no comparison data are available for unionised $[NiA_6]$ compounds, and it must be regarded as uncertain

1) Jaeger, F. M., and Beintema, J., Proc. Acad. Amsterdam 88 (1935) 243.

whether truly quadricovalent paramagnetic nickel compounds exist. It should be observed that the space-group of the triaminotriethylamino-nickelous thiocyanate precludes the possibility of polymerisation.

We are much indebted to Dr. F. G. Mann of Cambridge for supplying the specimens used in this investigation, and to Dr. L. C. Jackson for making magnetic measurements.

Chemistry Dept., University of Birmingham.

Received 27 September 1935.

Eingegangene Bücher:

- Rob. Ritter von Srbik, **Geologische Bibliographie der Ostalpen Bd. II.** R. Oldenbourg, München 1935. IV, S. 689—1442. Preis f. Bd. I/II geb. RM. 70 —.
- H. Tertsch, **Das Kristallzeichnen auf Grundlage der stereographischen Projektion.** Julius Springer, Wien 1935. VI. 38 S. Mit 34 Abb. Preis kart. RM. 3.60.
- Wolfg. Ostwald, **Metastrukturen der Materie.** Akadem. Antrittsvorlesung. Theod. Steinkopff, Dresden u. Leipzig 1935. 46 S. Mit 4 Abb. Preis kart. RM. 0.80.
- Ludw. Kofler und Adelh. Kofler, **Mikroskopische Methoden in der Mikrochemie.** Emil Haim & Co., Wien und Leipzig 1936. VI, 432 S. Mit 24 Abb. und 12 Tafeln. Preis brosch. RM. 9 —, Leinen RM. 40.80.
- Alfred C. Hawkins, **The Book of Minerals.** John Wiley & Sons, Inc. New York and Chapman & Hall, London 1935. XII, 464 S. With 62 Fig. and 5 Plates. Price s. 7/6.
- M. v. Laue, **Die Interferenzen von Röntgen- und Elektronenstrahlen.** Julius Springer, Berlin 1935. 46 S. Mit 45 Abb. Preis brosch. RM. 3.60.
- Klockmanns Lehrbuch der Mineralogie.** Neuherausgegeben von P. Ramdohr. Ferd. Enke, Stuttgart. 44. Auflage, 1936. XII, 626 S. Mit 613 Abb. und Tabellen. Preis brosch. RM. 34.—, geb. RM. 36,80.
- Charles Proffer Saylor, **Accuracy of Microscopical Methods for Determining Refractive Index by Immersion.** National Bureau of Standards, Research Paper 829, Washington. Price 5 Cts.
-

Autorenregister zu Band 92.

- Alt, M., siehe Steinmetz, H.
- Baroni, A., siehe Levi, G. R.
- Bechterew, P., 1—29.
- Bernal, J. D., Djatlowa, E., Kasarnowsky, I., Reichstein, S., Ward, A. G., 344—354.
- van Bruggen, M. G., siehe Verwey, E. J. W.
- Cox, E. G., and Webster, K. C., 478—480.
- O'Daniel, H., 221—252.
- Djatlowa, E., siehe Bernal, J. D.
- Ekstein, H., 253—274.
- Espig, H., 387—391.
- Evans, R. C., 154—155.
- Fairbairn, H. W., 321—343.
- Feitknecht, W., und Lotmar, W., 475.
- Go, Y., und Kratky, O., 310—312.
- Groß, B., 284—292.
- Guha, A. G., siehe Pal, H. K.
- Herlinger, E., 372—379, 380—386.
- Herrmann, K., 49—81.
- Hofmann, W., 161—185.
- Hoge, H. J., siehe McKeehan, L. W.
- Honess, A. P., siehe Young, G. H.
- Iball, J., 293—300.
- Kasarnowsky, I., siehe Bernal, J. D.
- McKeehan, L. W., and Hoge, H. J., 476—478.
- Keith, W. J., siehe Young, G. H.
- Ketelaar, J. A. A., 30—38, 155—156.
- Komovsky, G., und Maximow, A., 275 bis 283.
- Kordes, E., 139—153.
- Kratky, O., siehe Go, Y.
- Kurz, W., 408—434.
- Levi, G. R., e Baroni, A., 210—215.
- Levi, G. R., e Peyronel, G., 190—209.
- Lotmar, W., siehe Feitknecht, W.
- Maximow, A., siehe Komowsky, G.
- Minder, W., 301—309.
- Neuburger, M. C., 313—314, 474—475.
- Nieuwenkamp, W., 82—88.
- Pal, H. K., and Guha, A. C., 392—394.
- Papapetrou, A., 89—130.
- Peyronel, G., siehe Levi, G. R.
- Pitzer, K. S., 131—135.
- Ramdohr, P., 186—189.
- Reichstein, S., siehe Bernal, J. D.
- Schiebold, E., 435—473.
- Steinmetz, H., und Alt, M., 363—371.
- Strunz, H., 402—407.
- Tertsch, H., 39—48.
- Verwey, E. J. W., and van Bruggen, M. G., 136—138.
- Ward, A. G., siehe Bernal, J. D.
- Webster, K. C., siehe Cox, E. G.
- Wei, P'ei-Hsiu, 355—362.
- Young, G. H., with Keith, W. J., and Honess, A. P., 216—220, 395—401.

Verzeichnis der Autoren, deren Bücher in Band 92 besprochen worden sind.

- | | |
|---------------------------------------|--|
| Burton, W. J., 320. | Kolloid-Gesellschaft. X. Verhandlungs- |
| Fuchs, O., und Wolf, K. L., 157. | bericht, 158. |
| Hengstenberg, J., und Wolf, K., 157. | Wolf, K., siehe Hengstenberg, J. |
| International Tables for the Determi- | Wolf, K. L., siehe Fuchs, O. |
| nation of Crystal Structures, | Wulf, Th., 158. |
| 315—320. | Wyckoff, R. W. G., 158—160. |

Sachregister zu Band 92.

(Verzeichnis der behandelten Kristallarten.)

A.

- p*-Äthoxybenzalaminozimtsäuremethylester 49—91.
p-Äthoxybenzal-*p*-amino-*a*-methylzimtsäure-äthylester 49—81.
p-Äthobenzal-*p*-aminozimtsäureäthylester 49—81.
AlLi 279—283.
Al—Li 275—283.
Al₂O₃ 363—371.
 Anisal-*p*-aminozimtsäureäthylester 49 bis 81.
 Ardennit 402—407.
p-Azoxybenzoësäureäthylester 49—81.
 Azozimtsäureäthylesterphenolacetat 49 bis 81.

B.

- BaCl₂* 363—371.
BaC₂O₄ 363—371.
 Bakelit 273—274.
BaO₂ 344—354.
BaSO₄ 363—371.
Be 474—475.
 Beryll 231—233.
 Borax 306—309.
 Bornit 429—434.

C.

- Calciumtartrat 154—155.
CaCO₃ 363—371.
 [*Cd(NH₃)₄*] (*ReO₄*)₂ 131—135.
 Choleinsäuren 310—312.

- Cölestin 363—371.
 Covellin 416—420, 428—434.
 Cristobalit 82—88.
CsCl—TiCl 233—238.
Cs₂SiF₆ 155—156.
 1 : 2-Cyclo-Pentenophenanthren 293 bis 300.

D.

- Dolomit 39—48.

E.

- Epidot 402—407.

F.

- Fe₂O₃* 136—138.

G.

- Gips 321—343.

H.

- Herzenbergit 186—189.
 Hexaäthylbenzol 392—394.
HfP₂O₇ 190—209.

K.

- KCl* 89—130, 363—371.
 Kernit 301—304.
 Kobaltbromid, basisches 475.
K₂SiF₆ 155—156.
 Kupferglanz, blauer 408—434.
 Kupferkies 430—434.

L.

- Li—Al* 275—283.
LiMnO₄ · 3H₂O 155—156.

Li_2TiO_3 139—153.

$Li_2TiO_3 - Li_2Fe_2O_4$ 139—153.

$Li_2TiO_3 - MgO$ 139—153.

M.

$MgO - Li_2TiO_3$ 139—153.

Mn_3O_4 136—138.

N.

$NaCl$ 89—130, 363—371.

$NaCl - AgCl$ 233—250.

$NaClO_3$ 107—108.

NH_4Br 103.

NH_4Cl 89—130.

NH_4NO_3 106—107.

NiS 210—215.

$NiSe$ 210—215.

P.

$Pb(NO_3)_2$ 103—104.

$PbSnS_2$ 161—173.

Phenetolazoxybenzoëssäureallyester 49 bis 81.

Phenylbenzalaminozimtsäureäthylester 49—81.

Q.

Quarz 363—371.

α -Quarz 355—362.

R.

Rb_2SiF_6 155—156.

S.

Si 313—314.

SiP_2O_7 190—209.

Smaragd 387—391, 435—473.

Sn 476—478.

SnP_2O_7 190—209.

SnS 161—173.

SrO_2 344—354.

Steinsalz 257—272.

Sulfosalze 174—185.

T.

Teallit 161—173.

Terephtal-bisaminozimtsäureäthylester 49—81.

Tief-Cristobalit 82—88.

Tinkalconit 304—306.

Tinkal 306—309.

TiP_2O_7 190—209.

TlF 30—38.

Tl_2SiF_6 155—156.

p-Toluol-sulfon-*N*-äthyl-*o*-toluidin 396 bis 397.

p-Toluol-sulfon-*N*-isopropyl-anilin 217.

p-Toluol-sulfon-*N*-isoamyl-*o*-toluidin 400 bis 401.

p-Toluol-sulfon-*N*-isopropyl-toluidin 398 bis 399.

p-Toluol-sulfon-*N*-*n*-butyl-anilin 218 bis 219.

p-Toluol-sulfon-*N*-isobutyl-*o*-toluidin 399 bis 400.

p-Toluol-sulfon-*N*-methyl-*o*-toluidin 395 bis 396.

p-Toluol-sulfon-*N*-*n*-butyl-*o*-toluidin 399.

p-Toluol-sulfon-*N*-*n*-propyl-*o*-toluidin 397—398.

p-Toluol-sulfon-*N*-sec-butyl-anilin 219 bis 220.

$\beta\beta'\beta''$ -Triaminotriäthylamino-nickelsulfat-heptahydrat 479.

$\beta\beta'\beta''$ -Triaminotriäthylamino-nickelthiocyanat 478—479.

$\gamma\gamma'\gamma''$ -Triaminotripropylamino-nickelthiocyanat 479.

W.

W 253—256.

Z.

Zeolithe 284—292.

Zoisit 402—407.

ZrP_2O_7 190—209.

First reprinting, 1965, Johnson Reprint Corporation

Printed in Germany

Lessing-Druckerei Wiesbaden

